

**UNTERSUCHUNGEN ZUR HYDROLYSE VON
HEXACHLORO- UND HEXABROMOOSMAT(IV)**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Hartmut Scheible
aus Calw

Freiburg i. Br. 1978

UNTERSUCHUNGEN ZUR HYDROLYSE VON HEXACHLORO- UND HEXABROMOOSMAT(IV)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.



vorgelegt von
Hartmut Scheible
aus Calw

Freiburg i. Br. 1978

Dekan: Professor Dr. H. Rimpler

Leiter der Arbeit: Professor Dr. H. Müller

Referent: Professor Dr. H. Müller

Korreferent: ~~Professor~~ Professor Dr. G. Brauer

Tag der Verkündigung des Prüfungsergebnisses: 18. 11. 78



Besonders danken möchte ich Herrn Prof.Dr. Horst Müller, der diese Arbeit leitete, mir dabei mit Wohlwollen und Hilfsbereitschaft entgegenkam und vor allem viele wertvolle Impulse gab.

Mein herzlicher Dank gilt auch Herrn Sieghart Martin, der mir die von ihm konzipierte und aufgebaute Chromatographieanlage stets bereitwillig überließ und mir bei zahlreichen Diskussionen nützliche Ratschläge gab.

Gedankt sei weiterhin Herrn Mamdouh Idilbi für die freundliche Hilfsbereitschaft und Herrn Peter Hartwig für dessen gute Mitarbeit im Rahmen seines Anorganisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikums.

INHALTSVERZEICHNIS

1.0	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2.0	UNTERSUCHUNGEN DER HYDROLYSEPRODUKTE DES HEXACHLOROOSMATS(IV)	6
2.1	Hydrolyse und Trennung der Substanzen	6
2.1.1	Allgemeine Trennverfahren	6
2.1.2	Vorversuche	9
2.2	Isolierung der einzelnen Hydrolyse- produkte	15
2.3	Abhängigkeit der Retentionswerte der Hydrolyseprodukte von der Säuremola- rität	24
2.4	Charakterisierung der Einzelprodukte	28
2.4.1	Bestimmung des Molverhältnisses von Osmium zu Chlor in den Hydrolysepro- dukten	28
2.4.2	Ergebnisse	30
2.4.3	Aufnahme und Diskussion der UV-Spektren	31
2.4.4	Bestimmung der Komplexladung	40
2.5	Versuch zur Darstellung des Komplexes $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$	46
2.5.1	Säulenchromatographische Trennung	48
2.6	Untersuchung der Produkte der OsO_4^- Reduktion	49
2.6.1	Aufnahme der UV-Spektren und Bestim- mung des Os : Cl-Verhältnisses einiger Komplexe	50

2.6.2	Die Abhängigkeit der Retentionswerte von der Konzentration der eluierenden Schwefelsäure	53
2.7	Diskussion der Ergebnisse	56
2.7.1	Einige Voraussetzungen für die Bestim- mung der formelmäßigen Zusammensetzung der Komplexe	56
2.7.2	Das Auftreten von einkernigen Aquo- Hydroxo-Chloro-Osmat(IV)-Komplexen im Hydrolysegemisch	60
2.7.3	Kriterien zur Unterscheidung zwischen ein- und zweikernigen Aquo-Hydroxo- Chloro-Osmat(IV)-Komplexen	65
2.7.4	Konfiguration der zweikernigen Kom- plexe	71
2.7.5	Aufbau der einkernigen Komplexe	80
2.8	Abschließende Bemerkungen	87
3.0	UNTERSUCHUNGEN DER HYDROLYSEPRODUKTE DES K_2OsBr_6	89
3.1	Hydrolyse und Trennung der Substanzen	90
3.2	Isolierung der einzelnen Hydrolyse- produkte	96
3.3	Charakterisierung der Einzelprodukte	98
3.3.1	Bestimmung des Molverhältnisses von Osmium zu Brom in den Hydrolysepro- dukten	98
3.3.2	Ergebnisse	101

3.3.3	Diskussion der UV-Spektren der Hydro- lyseprodukte	102
3.3.4	Bestimmung der Komplexladung	108
3.3.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	119
3.4	Diskussion der Ergebnisse	121
3.4.1	Voraussetzungen für die Bestimmung der formelmäßigen Zusammensetzung der Komplexe	121
3.4.2	Das Auftreten von einkernigen Aquo- Hydroxo-Bromo-Osmat(IV)-Komplexen	122
3.4.3	Ein- und zweikernige Aquo-Hydroxo- Bromo-Osmat(IV)-Komplexe - Kriterien der Klassifizierung	124
3.5	Zusammenfassung	132
3.6	Einige Bemerkungen zum Elektronen- spektrum des Hexabromoosmats(IV)	135
4.0	ZUSAMMENFASSUNG	140
5.0	ANHANG	142
6.0	LITERATURVERZEICHNIS	172

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit war eine schon längere Zeit zurückliegende Untersuchung über den Szilard-Chalmers-Prozess an K_2OsCl_6 und K_2OsBr_6 (Mü 64). Bei der Neutronenaktivierung entsteht $^{191,193}Os$, das sich nach dem Auflösen zum Teil in einer anderen chemischen Form als OsX_6^{2-} findet. Besonders im Falle des Hexabromoosmats laufen in der Lösung Folgereaktionen ab, so daß nach der ionophoretischen Trennung Aktivität an weiteren Stellen der Streifen beobachtet wurde (Mü 64, siehe auch Seite 115ff). Eine Zuordnung der neuen Peaks zu irgendwelchen bekannten Formen war nicht möglich. Die zunächst denkbaren Komplexe $[OsO_3X_2]^{2-}$ und $[OsO_2X_4]^{2-}$ sind unter den Bedingungen der Ionophorese unbeständig. Es lag also die Vermutung nahe, daß es sich bei den neuen Formen um Hydrolyseprodukte von OsX_6^{2-} handeln könnte.

Erhärtet wurde diese Vermutung durch zufällige Beobachtungen, die sich bei Untersuchungen an Halogenokomplexen des Osmium(IV) ergaben (Ma 77). Eine braune beziehungsweise gelbbraune Lösung (Farbe je nach Konzentration) von K_2OsBr_6 in 3-molarer Schwefelsäure wurde nämlich nach mehrstäbigem Stehen bei Zimmertemperatur grün. Diese Verfärbung wies also ebenfalls auf die Bildung von Hydrolyseprodukten hin. Es erschien deshalb notwendig, unter Hintansetzung der zunächst beabsichtigten Untersuchung des Szilard-Chalmers-Prozesses die Hydrolysevorgänge zu bearbeiten.

Eine Durchsicht der Literatur zeigte, daß über Hydrolyseprodukte von OsCl_6^{2-} und OsBr_6^{2-} kaum Sicheres bekannt war (Gr 67a, Gr 70, Li 73). Nach PREETZ und SCHÄTZEL (Pr 76) führt die vollständige Hydrolyse der Hexahalogenkompexe zur Abscheidung des schwarzen $\text{OsO}_2 \cdot \text{aq}$. Desweiteren haben sie festgestellt, daß mit steigender Temperatur und größerem pH-Wert der Lösung die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse zunimmt. Zwischenprodukte konnten nur in saurem oder äußerstenfalls neutralem Medium abgefangen werden. Es zeigte sich, daß sich die Hydrolyse nicht auf die Bildung einer speziellen Komplexart einstellen ließ, sondern stets Gemische anfielen.

Von MIANO und GARNER (Mi 65) wurde das Hydrolyseverhalten von OsCl_6^{2-} in salzsaurer Lösung bei 80°C untersucht. In 0,01 bis 1,32m HCl wollen dabei die Autoren nach kurzen Reaktionszeiten nur ein Hydrolyseprodukt gefunden haben, das $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$. Weiterhin berichten sie, daß nach längerem Erwärmen (23 bis 46 Stunden) auch noch weitere Produkte festzustellen waren. Die Hydrolyse von $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ in salpetersaurem Medium bei 80°C hingegen zeigte eine rasche Oxidation der Produkte zu OsO_4 und Cl^- .

Außerdem geben MIANO et al. an, nach der Vorschrift von DWYER und HOGARTH (Dw 51) nicht, wie dort angenommen, den Komplex $[\text{OsCl}_5(\text{OH})]^{2-}$, sondern die dimere Form

$[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ als $(\text{NH}_4)_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$ gezielt synthetisiert zu haben. PREETZ konnte allerdings bei der Nacharbeitung dieser Vorschrift den Komplex erst nach elektrophoretischer Abtrennung zweier weiterer Produkte erhalten und als $\text{Cs}_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$ ausfällen (Pr 73). Auch COLTON und FARTHING (Co 68) ordnen einem Fällungsprodukt aus einer Os_2OCl_6 -Lösung ohne nähere Angaben ebenfalls die Formel $\text{Cs}_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu. In einer relativ alten Arbeit von 1924 geben KRAUSS und WILKEN (Kr 24) an, die Komplexe $\text{OsCl}_3(\text{OH})$, $[\text{OsCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ und $[\text{OsBr}_5(\text{OH})]^{2-}$ gezielt hergestellt zu haben, was jedoch nach neueren Untersuchungen zweifelhaft erscheint.

Aus Produktgemischen gelang erstmalig BLASIUS et al. (Bl 65) 1965 durch Hochspannungsisionophorese die saubere Isolierung einzelner Aquo- und Hydroxohalogenokomplexe von Rh(III), Ir(III) und Pt(IV). Mit diesem Verfahren konnten dann auch einige Aquo-Halogeno-Komplexe des Osmium(IV) isoliert werden (Pr 76).

Durch Trennung an einer Dowex AG 1-X8 Anionenaustauschersäule trennten auch MIANO und GARNER (Mi 65) aus einem Gemisch den Aquo-Pentachloro-Osmat(IV)-Komplex ab. Weitere Hydrolyseprodukte des OsCl_6^{2-} konnten allerdings mit dieser Technik nicht mehr rein isoliert werden.

Ziel dieser Arbeit war es, nach der Trennung und Isolierung der Hydrolyseprodukte Aussagen über die formelmäßige Zusammensetzung, die Struktur und eventuell auch die Konfiguration der einzelnen Komplexe in Lösung zu machen. Hierzu mußte möglichst das Osmium:Halogen-Verhältnis, die Komplexladung und der Polymerisationsgrad bestimmt werden.

Ausreichend charakterisiert sind in dieser Hinsicht bisher unter den Hydrolyseprodukten des K_2OsX_6 ($X = Cl, Br$) im wesentlichen nur die Komplexe mit einem Osmium:Halogen-Verhältnis von 1 : 5. Während in älteren Arbeiten (Kr 24, Dw 51) auf Grund dieses Verhältnisses auf die formelmäßige Zusammensetzung $[OsX_5(OH)]^{2-}$ geschlossen wurde, hielten MIANO und GARNER in stärker saurem Medium eine Protonierung des Hydroxidliganden und damit einen Aquokomplex für wahrscheinlicher. Von PREETZ et al. (Pr 76) wurde das Wanderungsverhalten dieser Komplexe im elektrischen Feld und die Änderungen der UV-Spektren bei verschiedenen Säurekonzentrationen untersucht, wobei für stärker saure Lösungen ebenfalls die Aquokomplexe $[OsCl_5(H_2O)]^-$ beziehungsweise $[OsBr_5(H_2O)]^-$ bestätigt wurden.

Neben diesen monomeren Komplexen konnte nach Fällung des Caesiumsalzes eine dimere, einfach sauerstoffverbrückte Form der Zusammensetzung $[Cl_5OsOOsCl_5]^{4-}$ (He 66, Je 66) nachgewiesen und die Kristallstruktur ermittelt werden (Te 73). Für das analoge Bromprodukt wird die gleiche

Struktur angegeben. Ansonsten ist bisher in keiner Arbeit die formelmäßige Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte des Osmiums und der übrigen Platinmetalle (sowie des Rheniums und Technetiums) aufgrund des Metall:Halogen-Verhältnisses, der Komplexladung und des Polymerisationsgrades diskutiert beziehungsweise bestimmt worden. In einigen Fällen ist beispielsweise nur die Ladung eines Komplexes experimentell ermittelt worden. Auf seine Zusammensetzung wurde dann geschlossen, indem man etwa im Hexahalogenometallatkomplex (Ka 69) oder einem sonst relevanten Komplex (zum Beispiel im Ru(III)-System von RuCl_4 , im Ru(IV)-System von $\text{RuCl}_2(\text{OH})_2$ (Oh 70)) so viele Halogenidliganden durch Wasser ersetzte, bis sich die gefundene Ladung ergab. In anderen Beispielen ist zwar das Metall:Halogen-Verhältnis exakt bestimmt worden, die Größe der Ladung aber nur aus dem Wanderungsverhalten im elektrischen Feld beziehungsweise auf der Ionenaustauschersäule abgeschätzt worden. So haben BLASIUS und PREETZ (Bl 65) die formelmäßige Zusammensetzung von Aquo- und Hydroxokomplexen des Rhodium(III), Iridium(III) und Platin(IV) allein aus den Metall:Halogen-Verhältnissen und der relativen Geschwindigkeit beziehungsweise der Wanderungsrichtung im elektrischen Feld abgeleitet. Nach CADY und CONNICK (Ca 58) kann - allerdings nur für kationische Komplexe - der Polymerisationsgrad bestimmt werden, indem einerseits die Ladung pro Zentralatom a und andererseits die Ladung des Gesamtkomplexes b ermittelt wird. Aus dem Verhältnis b:a kann dann auf den Polymerisationsgrad geschlossen werden. Nach dieser Methode ist bisher beispielsweise die

formelmäßige Zusammensetzung einiger positiv geladener Hydrolyseprodukte des Tc(IV) (Ka 69) und Ru(III) (Ca 58) bestimmt worden.

2.0 UNTERSUCHUNGEN DER HYDROLYSEPRODUKTE DES HEXACHLOROOSMATS(IV)

2.1 HYDROLYSE UND TRENNUNG DER SUBSTANZEN

2.1.1 ALLGEMEINE TRENNVERFAHREN

Um größere Mengen der einzelnen Hydrolyseprodukte zu erhalten, war die Säulenchromatographie am vielversprechendsten. Mit Hilfe ionophoretischer Trennverfahren wurden ebenfalls, wenn auch auf recht aufwendige Art, schon Komplexe in so großen Mengen isoliert, daß sie für weitere Untersuchungen (Analysen, Spektren usw.) ausreichten (Bl 65). Daß säulenchromatographische Trennmethoden bisher weniger angewendet wurden, lag an der Schwierigkeit, ein geeignetes Austauschermaterial für die Hydrolyseprodukte zu finden. Die üblichen Anionenaustauscher sind nämlich zur Trennung deshalb wenig geeignet, weil sie die Komplexe in der Regel zu fest binden. MÜLLER (Mü 69) hat allerdings gefunden, daß beispielsweise gemischte Hexabromochlorosmate sehr gut auf Cellulose mit 3-molarer Schwefelsäure als Elutionsmittel zu trennen sind. Noch besser geeignet erwies sich DEAE-Cellulose als Austauschermaterial (Ma 77). In jüngster Zeit haben auch BARKA und PREETZ (Ba 77) stereoisomere gemischte Hexahalogenokomplexe von Os(IV) auf DEAE-

Cellulose mit verdünnten Mineralsäuren getrennt. Vorversuche zu dieser Arbeit ergaben, daß sich mit diesem Material auch Hydrolysegemische der zu untersuchenden Hexahalogenometallate auftrennen lassen. Aufgetrennt wurde in der üblichen Weise mit einer Anordnung aus peristaltischer Pumpe, Trennsäule und Fraktionensammler.*)

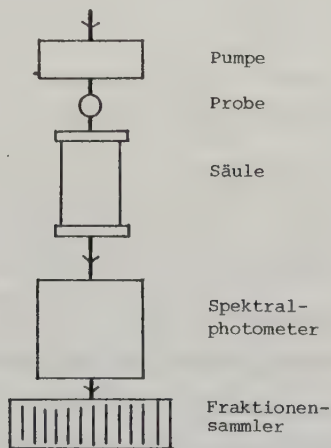


Abbildung 7.1

Schematische Darstellung des verwendeten säulenchromatographischen Trennverfahrens

Zwischen Trennsäule und Fraktionensammler durchlief die Lösung mit den aufgetrennten Formen ein Spektralphotometer, mit dessen Hilfe die Absorption in schnellem Wechsel bei bis zu vier verschiedenen Wellenlängen gemessen werden konnte, so daß auch Substanzen mit zunächst nur annähernd bekanntem Absorptionsspektrum, die mit bloßem Auge nicht erkennbar waren, gefunden werden konnten (Abb. 7.1).

*) Genaue Beschreibung der Geräte im Anhang, Seite 142ff.

Bezüglich der dabei einzustellenden Wellenlängen konnte man sich zunächst am Spektrum des Hexachloroosmats orientieren, wobei die Annahme gemacht wurde, daß auch die Hydrolyseprodukte in einem Bereich von ca. ± 100 nm um das Absorptionsmaximum des OsX_6^{2-} herum Absorption zeigen sollten. Die Substitution von Halogenid durch Wasser beziehungsweise Hydroxid läßt keine wesentlich größere Verschiebung der Wellenlänge erwarten.

Das säulenchromatographische Trennverfahren hat gegenüber dem ionophoretischen folgende Vorteile:

1. Selbst schwach beziehungsweise nicht gefärbte Fraktionen (wie einige Chlorokomplexe) können zweifelsfrei erkannt und damit auch isoliert werden.
2. Zur Trennung kann auch Säure höherer Molarität verwendet werden. Dadurch ist eine bessere Stabilisierung der einzelnen Produkte zu erwarten.
3. Eine Änderung des Elutionsmittels ist möglich.
4. Während des Trennvorgangs tritt keine Erwärmung ein. Es besteht sogar die Möglichkeit, die Trennsäule zu thermostatisieren.
5. Der Säulendurchmesser kann bis zu einem gewissen Grad der eingesetzten Probemengen angepaßt werden. Hierdurch sind auch Trennungen größerer Mengen möglich.
6. Zur weiteren Untersuchung müssen die einzelnen Formen nicht aus dem Papierstreifen herausgelöst werden.

7. Durch Änderung der Säulenhöhe kann einerseits der Trenneffekt optimiert, andererseits können aber auch die Einzelfractionen in größerer Konzentration isoliert werden.

2.1.2 VORVERSUCHE

Ca. 0,1-molare Lösungen von K_2OsCl_6 in 1-bis 3-molarer Schwefelsäure wurden im geschlossenen Gefäß eine bestimmte Zeit lang erwärmt und jeweils 1 bis 3 ml des entstandenen Hydrolysegemisches säulenchromatographisch getrennt. Die ersten Versuche sollten zunächst einen Überblick darüber verschaffen, welchen Einfluß die Molarität des Lösungsmittels, die Temperatur und die Hydrolysedauer auf die Art und Menge der Hydrolyseprodukte haben.

Eine ca. 0,1-molare Lösung von K_2OsCl_6 in 1-molarer Schwefelsäure ungefähr 3 Stunden lang bei 70°C erwärmt ergab bei der anschließenden Trennung mit 1m H_2SO_4 als Elutionsmittel ein Chromatogramm (Abb. 9.1), das neben dem extrem intensiven Peak von OsCl_6^{2-} nur noch einen weiteren schwachen zeigt.

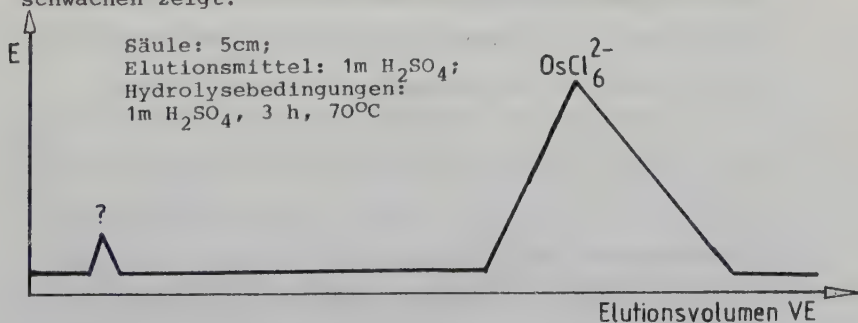


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung eines Chromatogramms

Das Chromatogramm in Abbildung 9.1 ist, wie auch alle folgenden, bei der konstanten Wellenlänge $\lambda = 350 \text{ nm}$ *) aufgenommen worden. Die Aufzeichnung bei abwechselnd vier verschiedenen Wellenlängen ergab nämlich, daß alle Fraktionen zumindest zwischen 330 und 370 nm eine nennenswerte Absorption zeigen. Da der Absorptionskoeffizient bei einer festgelegten Wellenlänge von Fraktion zu Fraktion sehr unterschiedlich sein kann, läßt sich allerdings aus der beobachteten Intensität der einzelnen Peaks kein Rückschluß auf die relativen Mengen der einzelnen Komplexe im Gemisch ziehen. Bei höherer Temperatur und längerer Hydrolysedauer aber gleicher Säuremolarität (Erwärmen bei 90°C in $1\text{m H}_2\text{SO}_4$, 13 Stunden) konnte erwartungsgemäß ein Fortschreiten der Hydrolyse beobachtet werden. Neben dem Peak des Hexachloroosmats traten auf einer 7 cm langen Säule noch eine schneller wandernde hellgelbe und eine weitere fast mit der Front wandernde bräunliche Fraktion auf. Das Chromatogramm ist in Abbildung 11.1 dargestellt. Weitere Untersuchungen ergaben, daß mit zunehmender Hydrolysedauer relativ größere Mengen an schnell wandernden Hydrolyseprodukten festzustellen sind. Allerdings trat auch immer mehr schwarzes $\text{OsO}_2 \cdot \text{aq}$ auf.

*) War jedoch die Konzentration einer Fraktion so groß, daß die Extinktion außerhalb des Meßbereiches des Gerätes lag, mußte die Wellenlänge geändert werden. Dies hat aber keine Bedeutung hinsichtlich der Lage der einzelnen Peaks.

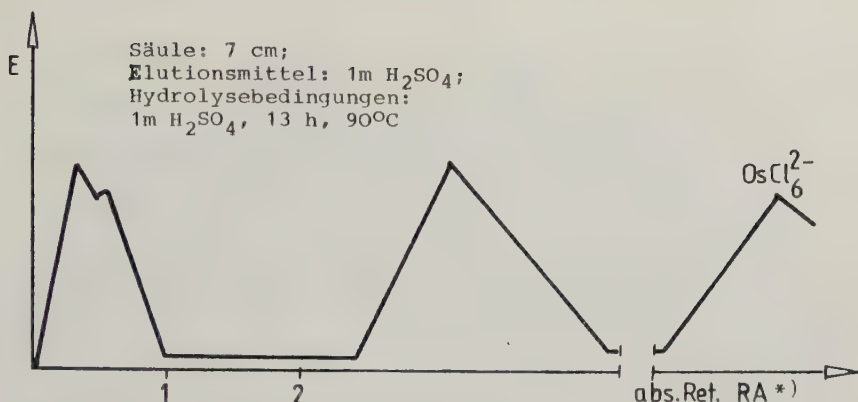


Abbildung 11.1: Chromatogramm

Ein ähnlicher Effekt war bei Verminderung der Säuremolarität des Lösungsmittels zu beobachten. In 0,1-molarer Schwefelsäure erfolgte die Hydrolyse wesentlich rascher als etwa in 1-molarer, so daß nach einiger Zeit hauptsächlich nur noch schwarzes $\text{OsO}_2 \cdot \text{aq}$ vorlag. Bei größeren Säuremolaritäten waren hingegen immer relativ mehr Primärprodukte festzustellen.

Wurde die Konzentration an K_2OsCl_6 vermindert, so hatte dies keinen erkennbaren Einfluß auf die Art und Anzahl der Produkte. Es waren dann nur entsprechend kleinere Konzentrationen auch der Folgeprodukte zu beobachten.

Um über Art und Menge der Hydrolyseprodukte genaue Aussagen machen zu können, mußten zunächst einmal brauchbare Trennbedingungen gefunden werden. Dazu wurde in weiteren Vorversuchen die Abhängigkeit der Trennwirkung von der Länge der verwendeten Säule und der Molarität des

*) Definition der "absoluten Retention" RA auf Seite 25

Elutionsmittels (Schwefelsäure) untersucht. In den Abbildungen 12.1 und 12.2. sind Chromatogramme skizziert, bei denen Hydrolysegemische auf Säulen unterschiedlicher Länge (7,5 und 13,5 cm) mit Schwefelsäure gleicher Molarität (1-molar) getrennt wurden. Es ist zu erkennen, daß der Trenneffekt mit zunehmender Säulenlänge wesent-

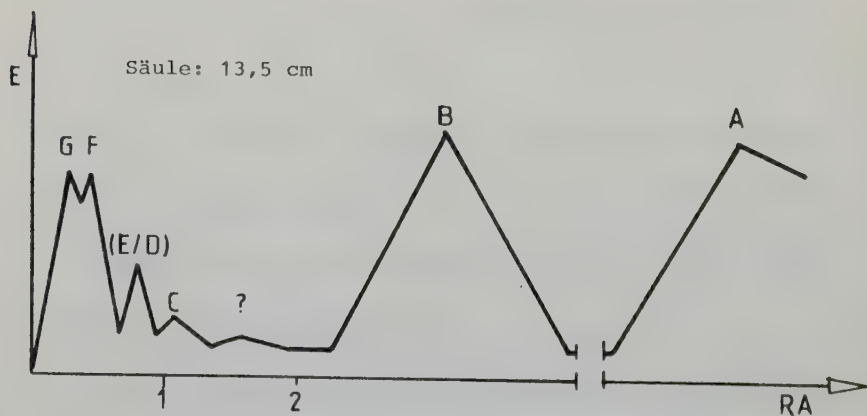
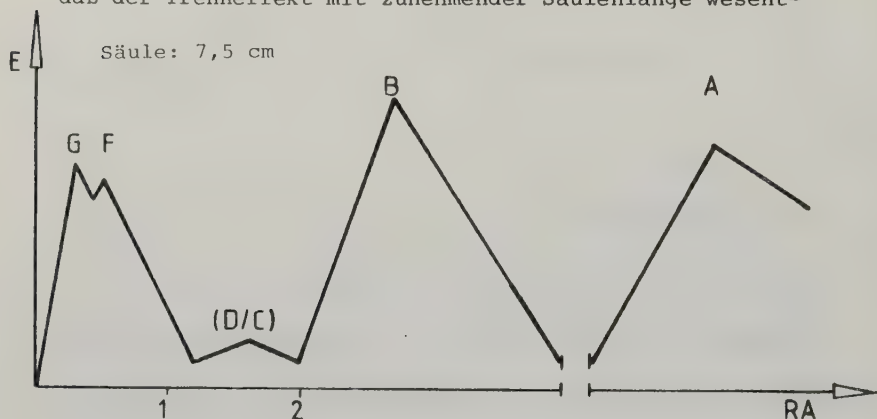


Abbildung 12.1: Chromatogramm, (Elutionsmittel: 1m H_2SO_4 ; Hydrolysebedingungen: 1m H_2SO_4 , 5,5 h, 95°C)

Abbildung 12.2: Chromatogramm, (Elutionsmittel: 1m H_2SO_4 ; Hydrolysebedingungen: 1m H_2SO_4 , 4,5 h, 96°C)

lich verbessert wird. Vor allem erscheinen die schnell wandernden Fraktionen besser aufgetrennt. Da aber bei längerer Säule gleichzeitig die Eluierdauer beträchtlich zunimmt, laufen die langsameren Fraktionen sehr weit auseinander, so daß sie nicht mehr in brauchbaren Konzentrationen (ca. 10^{-4} mol.l⁻¹) erhalten werden können.

Da die Säulenlänge nicht beliebig vergrößert werden konnte, wurde versucht, den Trenneffekt bei gleicher Säule durch Variation der Molarität des Elutionsmittels (Schwefelsäure) zu verbessern. Vergleicht man dazu die beiden Chromatogramme der Abbildung 12.1 und 14.1, so kann festgestellt werden, daß die Trennwirkung mit 0,31 m H₂SO₄ wesentlich besser als mit 1 m H₂SO₄ ist. Die Konzentration der Schwefelsäure durfte allerdings nicht beliebig verkleinert werden, da sonst (beispielsweise bei 0,05-molarer Säure) die Gefahr bestand, daß die Hydrolyse sowohl während der Trennung als auch anschließend im Auffanggefäß zu rasch weiter fortschritt.

Die beste Trennung der schnell wandernden Formen konnte schließlich erreicht werden, wenn mit 0,1-molarer Schwefelsäure eluiert wurde. Das Chromatogramm ist in Abbildung 14.2 skizziert. Man kann eine deutliche Aufspaltung in mindestens 7 Formen erkennen. Eine weitere Fraktion H ist an der Front als schwache Schulter zu beobachten.

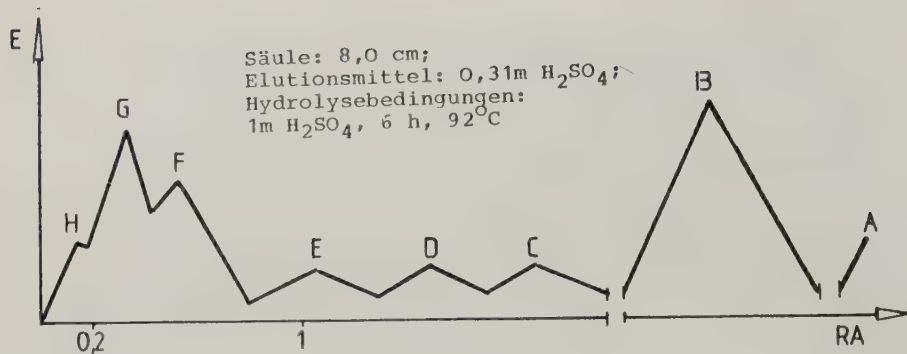


Abbildung 14.1: Chromatogramm

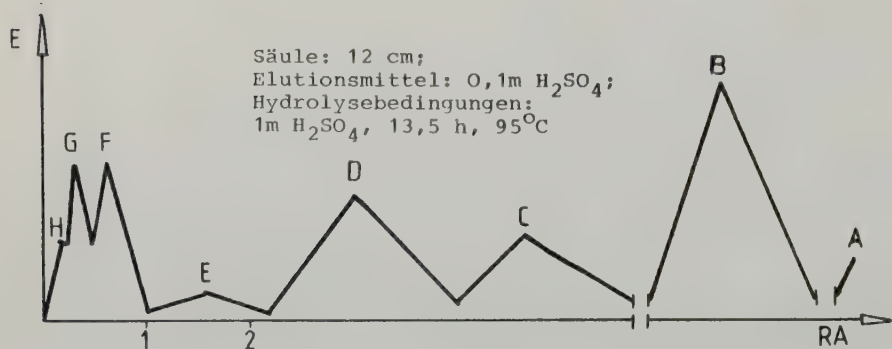


Abbildung 14.2: Chromatogramm

Die Güte der Trennung hängt sicher auch von der Art der Säulenpackung ab. Dieser Effekt konnte jedoch nahezu eliminiert werden, indem die Säule stets nach einem vorher festgelegten Verfahren gepackt wurde (siehe Anhang, S.144). Die Qualität der Säule wurde jeweils durch eine

Probetrennung mit einem Gemisch aus Malachitgrün, Chlorid, Bromid und Jodid getestet. Dabei lief das in schwefelsaurem Medium positiv geladene Malachitgrün praktisch mit der Front.

2.2 ISOLIERUNG DER EINZELNEN HYDROLYSEPRODUKTE

Das nächste Ziel der Untersuchungen nach der Auftrennung des Hydrolysegemisches war die weitergehende Charakterisierung der einzelnen Formen zumindest durch ihre UV-Spektren und durch das Molverhältnis von Osmium zu Chlor. Hierzu mußten die einzelnen Produkte in größeren Mengen isoliert werden.

Alle Fraktionen wurden dazu zunächst im Fraktionensammler aufgefangen, der mit einem Tropfenzähler gekoppelt war. Die Fraktionengröße (Anzahl der Tropfen pro Glas) wurde während der Trennung mit dem Elutionsvolumen geändert. Dabei durften die Anfangsfraktionen auf höchstens 30 Tropfen pro Glas dimensioniert werden, um die schnell wandernden Formen E bis G ausreichend voneinander getrennt zu erhalten.

Jeder Wechsel der Fraktion wurde zudem im Chromatogramm automatisch registriert. Aus den Absorptionspeaks und der Tropfenmarkierung im Chromatogramm konnte dann entnommen werden, in welchen Teilfraktionen (Gläsern)

die einzelnen Komplexe in genügender Reinheit vorlagen (siehe Abbildung 16.1, stark gezeichneter Bereich). Gegebenenfalls wurden die Teilfraktionen (Gläser) eines Komplexes X für die weiteren Untersuchungen zu einer Gesamtfraktion vereinigt.

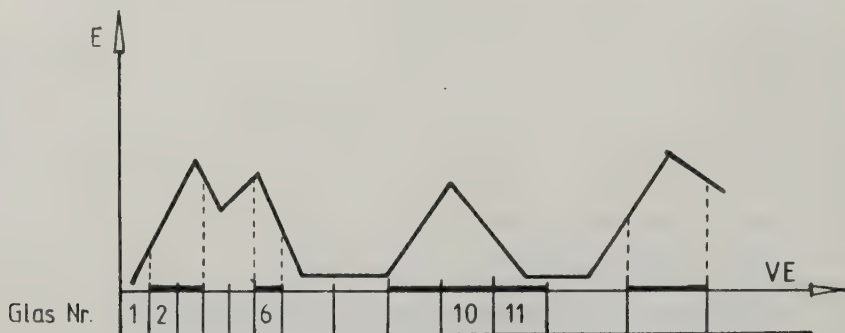


Abbildung 16.1: Skizze eines Chromatogramms mit Tropfenmarkierung und Glasnumerierung

Für eine Osmium- und Chlorbestimmung mußten mindestens 0,03 mmol des jeweiligen Komplexes zur Verfügung stehen. Um jedoch eine gute Trennung zu erreichen, konnte bei einem Säulendurchmesser von 2 cm (bei Vergrößerung des Durchmessers und gleichbleibender Säulenlänge ist wieder eine Verschlechterung des Trenneffekts zu beobachten) nicht mehr als etwa 0,4 mmol pro Trennungsgang eingesetzt werden, was grob abgeschätzt einer für Untersuchungen verwertbaren Menge der einzelnen Folgeprodukte von 0,005 bis 0,02 mmol entspricht. Die für einen Analysengang benötigte

Menge konnte demnach erst durch mehrere Trennvorgänge beschafft werden.

Da aber zu einer Trennung gewöhnlich einige Stunden erforderlich waren, mußte zunächst geklärt werden, ob die einzelnen Formen in den entsprechenden Eluaten während dieses Zeitraums gegen weitere Substitution inert sind. Hierzu wurden alle Fraktionen unmittelbar nach der Isolierung durch Zugabe von gegebenenfalls höher konzentrierter Schwefelsäure auf eine Säuremolarität von mindestens 1-molar *) gebracht. Daraufhin wurden sofort die UV-Spektren aufgenommen. Die Spektren von einige Stunden in Eiswasser gealterten Eluaten zeigten keine Veränderungen. Selbst wenn die Fraktionen bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurden, war nach mehreren Stunden ebenfalls keine wesentliche Änderung zu erkennen. In Tabelle 17.1 sind exemplarisch für die Fraktion D die Extinktionswerte für die ganz frische und die 5 Tage bei 6°C gealterte Lösung angegeben.

Tabelle 17.1

Änderung der Extinktionswerte einer frischen und gealterter Lösung der Form D

Extinktion E	Frische Lösung	5d gealterte Lsg bei 6°C	Änderung der Extinktion
E (235nm)	1,540	1,521	- 0,019
E (317nm)	0,590	0,581	- 0,009
E (372nm)	2,830	2,851	+ 0,021

*) Höchstens aber 3-molar

Die einzelnen Hydrolyseprodukte konnten folgendermaßen isoliert werden: Die Fraktion A war am besten durch Trennung mit 1- bis 3-molarer Schwefelsäure an kürzeren Säulen zu erhalten. Ihre Isolierung war allerdings nicht besonders interessant, da A, wie ein Spektrenvergleich bestätigt, aus dem gut bekannten OsCl_6^{2-} -Komplex besteht. Diese Fraktion sollte lediglich als Testsubstanz für Probeanalysen und als Vergleichssubstanz bezüglich der Retentionswerte dienen, da sie auf die gleiche Weise wie die übrigen Formen gewonnen wurde.

Die Fraktion B, ebenfalls hell- beziehungsweise gelbgrün gefärbt, trat bei fast allen Hydrolyseversuchen auf. Bei zu großer Hydrolysedauer (mehr als 10 Stunden) nahm erwartungsgemäß der Anteil dieser Form an der Gesamtmi- schung deutlich ab. Relativ gut konnte diese Fraktion erhalten werden, wenn mit 0,4- bis 1,0-molarer Schwefelsäure eluiert wurde, da sie unter diesen Bedingungen einer- seits von den übrigen Formen schon klar getrennt war und andererseits noch so rasch wanderte, daß sie nicht zu weit auseinanderlief, also genügend konzentriert war.

Die beiden Formen C und D entstanden bei allen Hydrolyseversuchen nach mehrstündigem Erwärmen bei ca. 90°C . Es erwies sich als günstig, ca. 10 Stunden zu hydrolysieren. Trennungen mit 1-molarer Schwefelsäure führten zwar zu größeren Konzentrationen im Eluat, die Trennung war aber schlecht, so daß ein Großteil verworfen werden mußte. Gute Ergebnisse waren mit 0,1- bis 0,3-molarer Schwefelsäure zu erzielen.

Die Fraktion E, bei Trennung mit 1-molarer Schwefelsäure allenfalls als schwache Schulter im Chromatogramm erkennbar, war erst bei Verwendung von 0,1- bis 0,4-molarer Schwefelsäure als isolierter Peak zu beobachten. Die Konzentration war allerdings sehr gering, wenn in 1-molarer Schwefelsäure hydrolysiert wurde. Hydrolyseversuche in 3-molarer Schwefelsäure führten hingegen zu einem bemerkenswert größeren relativen Anteil dieser Form am Gesamtgemisch. Diese Beobachtung wird durch die Chromatogramme der Abbildung 20.1 und 20.2 verdeutlicht. Die Farbe dieser Fraktion ist uncharakteristisch, sie könnte vielleicht mit schwach bräunlich bezeichnet werden.

Während sich die Fraktionen A bis E relativ problemlos isolieren ließen, traten bei allen Trennversuchen die Formen F, G und H nie vollständig voneinander getrennt auf (siehe z.B. Abbildung 20.1 und 20.2), auch nicht, wenn sehr lange Säulen verwendet wurden.*) Die Fraktion F ließ sich noch genügend rein gewinnen, indem nur die Zone zwischen dem Maximum von F und dem darauffolgenden Minimum (Abbildung 20.3) für die Untersuchungen verwendet wurde. Der Komplex G hingegen war von "links" her vermischt mit einem Komplex H und von "rechts" trat noch eine erhebliche Überlappung durch F auf (Abb. 20.3). Um demzufolge G einigermaßen rein zu bekommen, wurde nur ein äußerst kleiner Bereich um das Maximum von G herum berücksichtigt. Der Komplex H war immer nur in minimaler Menge vorhanden, die bestenfalls ausreichte, ein UV-Spektrum aufzunehmen.

*) Die Bedingungen, unter denen die einzelnen Formen isoliert werden können, sind in Tabelle 23.1 nochmals übersichtlich aufgelistet.

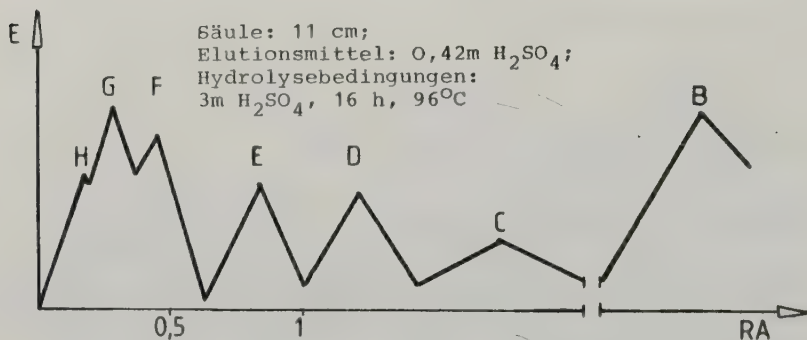
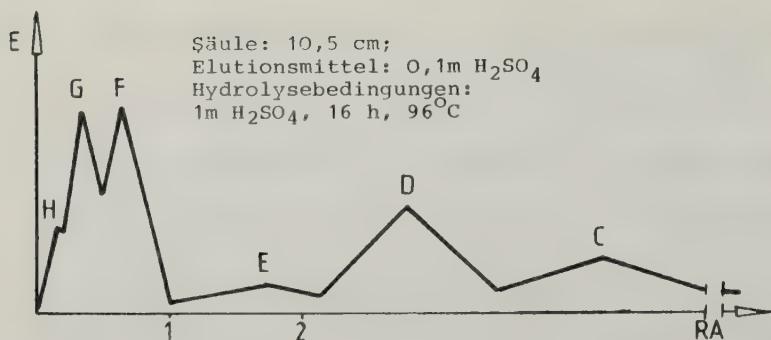


Abbildung 20.1: Chromatogramm

Abbildung 20.2: Chromatogramm

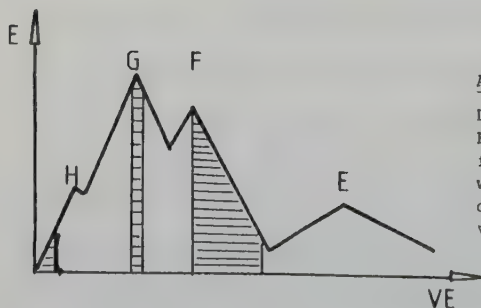


Abbildung 20.3

Die zu den schraffierten Flächen gehörenden Teilfraktionen wurden für weitere Untersuchungen der Komplexe F, G und H verwendet.

Da bei der Hydrolyse des OsCl_6^{2-} -Komplexes die Chloridliganden durch Wasser beziehungsweise Hydroxid substituiert werden, müssen neben den Hydrolyseprodukten des Osmiums noch freie Chloridionen in der Lösung auftreten. In den Chromatogrammen wurde die Chloridfraktion allerdings bisher nicht erfaßt, weil Chlorid bei der benutzten Wellenlänge von 350 nm^{*)} keine Absorption zeigt. Hinsichtlich der angestrebten Chloridbestimmung war es aber wichtig zu wissen, in welchen Fraktionen sich neben den Hydrolyseprodukten noch freies Chlorid befand. Hierzu wurden Proben aus den Gläsern des Fraktionensammlers entnommen und mit einer n/100 AgNO_3 -Lösung versetzt. Fiel Silberchlorid sofort aus, so war dies ein Nachweis für freie Chloridionen. Komplex gebundenes Chlorid führte nämlich erst nach einiger Zeit (einigen Minuten) zu einer Trübung der Lösung durch Reaktion mit den Silberionen. Die Untersuchungen ergaben, daß je nach Molarität der eluierenden Schwefelsäure in den schneller wandernden Fraktionen E bis G freies Chlorid vorhanden war.

Exakte Retentionswerte für Chlorid wurden erhalten, indem unmittelbar vor der Trennung des Hydrolysegemisches ein Testgemisch, bestehend aus Malachitgrün, Chlorid und Bromid (und manchmal auch Jodid) auf der Säule mit gleichmolarer

*) Selbst wenn die Wellenlänge auf 200 nm eingestellt worden wäre, hätte die Chloridfraktion nicht zweifelsfrei erfaßt werden können, da bei dieser Wellenlänge auch alle übrigen Fraktionen starke Absorption zeigen.

Schwefelsäure getrennt und ein Chromatogramm bei der Wellenlänge von 210 nm aufgezeichnet wurde. In den Abbildungen 22.1 und 22.2 ist die Lage des auf diese Weise gefundenen Absorptionsspeaks von Chlorid in das Chromatogramm der Hydrolyseprodukte übernommen worden.*)

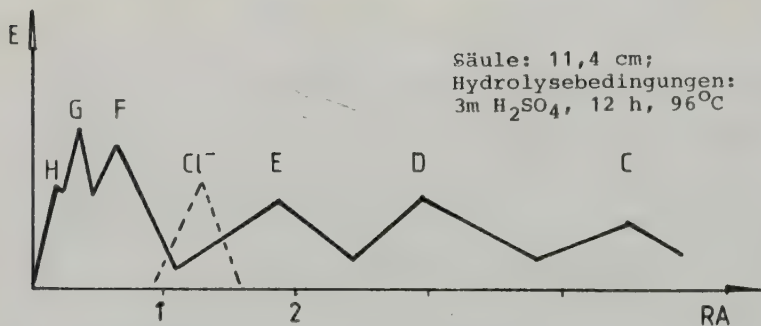
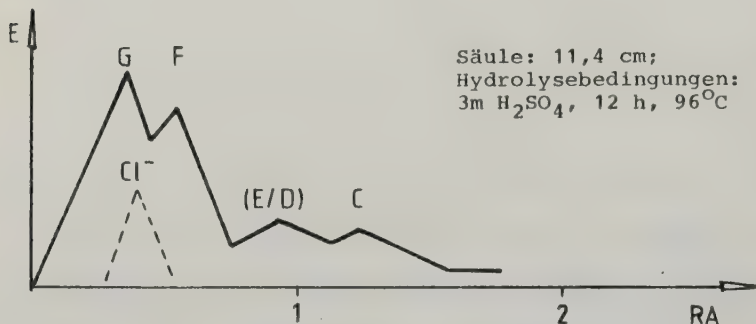


Abbildung 22.1: Störbereich der Chloridfraktion bei Trennung mit 1,5m H₂SO₄

Abbildung 22.2: Störbereich der Chloridfraktion bei Trennung mit 0,1m H₂SO₄

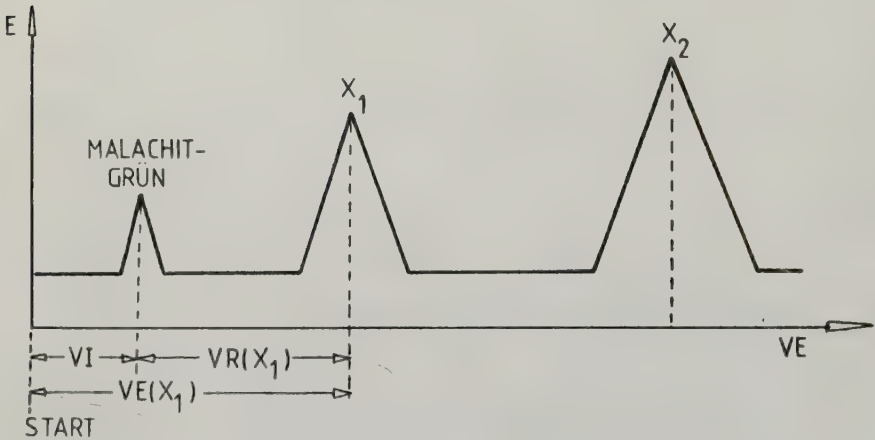
*) Weitere Informationen über die Wanderungsgeschwindigkeit von Chlorid im Vergleich zu den Hydrolyseprodukten sind aus den Retentionswerten der Abbildung 26.1 zu entnehmen.

Tabelle 23.1

Fraktion	Hydrolysebedingungen: Lösungsmittel Hydrolysedauer Temperatur	Säulenlänge in cm (Durchmesser 2cm)	Molarität der H_2SO_4	Farbe ^{*)}
A (OsCl_6^{2-})	in allen Gemischen vorhanden	1 bis 6	1 bis 3 m	gelbgrün
B	1 bis 3 m H_2SO_4 3 bis 5 h 85 bis 95°C	5 bis 10	0,4 bis 1 m	gelbgrün
C	1 bis 3 m H_2SO_4 ca. 10 h 85 bis 95°C	11 bis 14	0,1 bis 0,3 m	gelb
D	1 bis 3 m H_2SO_4 ca. 10 h 85 bis 95°C	11 bis 14	0,1 bis 0,3 m	gelb
E	ca. 3 m H_2SO_4 12 bis 16 h 85 bis 95°C	11 bis 14	0,1 m	gelbgrün
F	1 m H_2SO_4	11 bis 14	0,1 m	bräunlich
G	12 bis 16 h			
(H)	85 bis 95°C			

^{*)} Die Farbwiedergabe ist sehr subjektiv und daher wenig verbindlich.

2.3 ABHÄNGIGKEIT DER RETENTIONSWERTE DER HYDROLYSE-
PRODUKTE VON DER SÄUREMOLARITÄT



Abbildungung 24.1: Graphische Darstellung zur Bestimmung der "absoluten Retention" RA aus dem Chromatogramm

Um einen Überblick über das Wanderungsverhalten der einzelnen Hydrolyseprodukte zu erhalten, wurde mit Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen (0,1- bis 1,5-molar) eluiert und aus den Chromatogrammen die Retentionen bestimmt. Aus der Projektion des Peakmaximums der Form X_i ($i = 1, 2, \dots$) auf die Zeit- bzw. Volumenachse wurde das sogenannte "Gesamtelutionsvolumen" $VE(X_i)$ erhalten (siehe Abbildung 24.1). Stoffe, die nicht mit dem Austauscher in

Wechselwirkung treten, diesen also ohne Verzögerung passieren, wurden benutzt, um das "innere Volumen" VI der Apparatur zu charakterisieren. Hierfür geeignet erwies sich nach MARTIN (Ma 77) Malachitgrün, das in saurem Milieu positiv geladen auftritt, intensiv gefärbt ist, auch noch bei ca. 200 nm absorbiert und daher als Testsubstanz im Chromatogramm neben Chlorid und Bromid erfaßt werden kann. Die Aufenthaltsdauer der Form Xi auf der Säule wurde dann durch das "Retentionsvolumen" VR(Xi) nach Gleichung 1 bestimmt.

$$(1) \quad VR(Xi) = VE(Xi) - VI$$

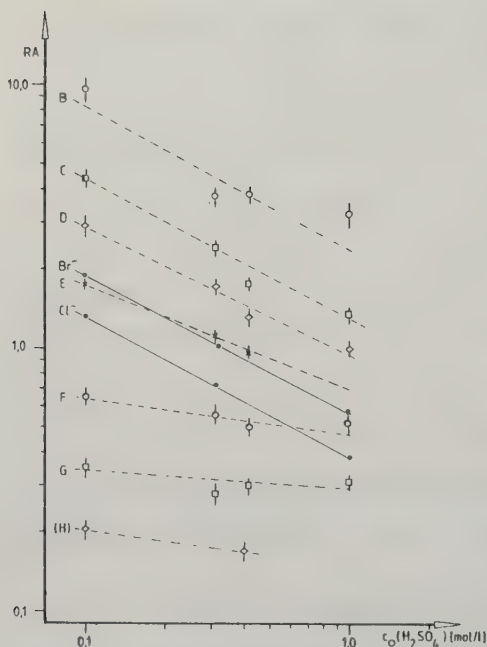
Schließlich wurde als Maß für die "Zurückhaltung" von Xi die "absolute Retention" RA(Xi) nach Gleichung 2 berechnet.

$$(2) \quad RA(Xi) = VR(Xi) / VI$$

Für eine gemeinsame übersichtliche Darstellung aller absoluten Retentionswerte in Abhängigkeit von der Molarität der Schwefelsäure hat sich die logarithmische als sinnvoll erwiesen. In Abbildung 26.1 ist der Logarithmus der "absoluten Retention" der Hydrolyseprodukte als Funktion des Logarithmus der Molarität der Schwefelsäure aufgetragen^{*)}. In das Diagramm mitübernommen wurden auch die Werte von Chlorid und Bromid aus dem Testgemisch. Wie man sieht, existiert eine nahezu lineare Abhängigkeit zwischen $\log RA(Xi)$ und $\log c_0(H_2SO_4)$; eine solche wurde von MARTIN (Ma 77) auch für andere Ionensorten gefunden.

^{*)} Während die Molarität der Schwefelsäure sehr exakt bestimmt werden konnte, muß für die absolute Retention von einem relativen Fehler von mindestens $\pm 10 \%$ ausgegangen werden. Siehe auch Seite 42.

Abbildung 26.1
log RA (Xi) als
Funktion von
log $c_o(\text{H}_2\text{SO}_4)^*)$



In das Diagramm nicht mit aufgenommen wurden Fraktionen, die nur gelegentlich in den Chromatogrammen als Peaks gefunden oder aber nicht zweifelsfrei identifiziert werden konnten. Insbesondere fehlen in Abbildung 26.1 einige Retentionswerte von Peaks, die bei Trennung eines Hydrolysegemisches auftraten, das durch 24-stündiges Erwärmen bei 96°C in 1-molarer Schwefelsäure hergestellt wurde. Hier konnte mit zunehmender Trenndauer beobachtet werden, wie sich eine vor A (OsCl_6^{2-}) laufende zunächst einheitlich scheinende hellgrüne Fraktion in zwei gleiche, jedoch sehr schwache Teilfraktionen B_1 und B_2 aufspaltete (Abbildung 27.1). Im Chromatogramm treten die beiden Fraktio-

*) Zahlenwerte im Anhang, Tabelle 147.1

nen als scharf getrennte Peaks auf. Die beiden weiteren schwachen Peaks vor B_1 beziehungsweise nach B_2 konnten nicht untersucht werden. Auch B konnte bei dieser Trennung nicht gefunden werden *). Die Mengen von B_1 und B_2 hingegen reichten wenigstens zur Aufnahme der UV-Spektren aus. Diese unterscheiden sich deutlich von dem der Form B (siehe Abbildungen 37.1 und 38.1).

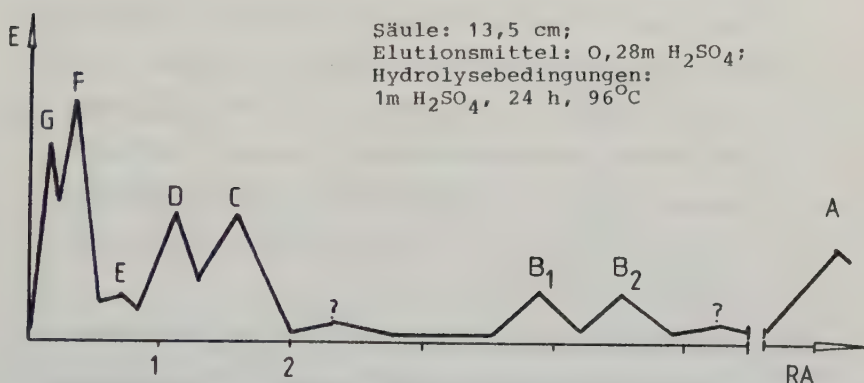


Abbildung 27.1: Chromatogramm

*) Wahrscheinlich entspricht einer der beiden extrem schwachen Peaks (in Abbildung 27.1 mit Fragezeichen versehen) der Fraktion B.

2.4 CHARAKTERISIERUNG DER EINZELPRODUKTE

2.4.1 BESTIMMUNG DES MOLVERHÄLTNISSES VON OSMIUM ZU CHLOR IN DEN HYDROLYSEPRODUKTEN

MIANO und GARNER (Mi 65) haben den Osmiumanteil in den von ihnen gefundenen Hydrolyseprodukte des OsCl_6^{2-} auf zwei verschiedene Arten bestimmt:

- 1.) Die perchlorsäurehaltigen Eluate wurden zunächst mit einem Überschuß an gesättigter KCl-Lösung versetzt, das KClO_4 abfiltriert, dann einige Milliliter einer LiCl-Lösung und 12m HCl zugesetzt und bei 80°C auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingedampft. Dabei entstand quantitativ OsCl_6^{2-} , dessen Konzentration spektralphotometrisch bei der Wellenlänge 370 nm bestimmt wurde.
- 2.) In einem weiteren Analysenverfahren wurde Osmium ebenfalls spektralphotometrisch, jedoch als Thioharnstoffkomplex $[\text{Os}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_6]^{3+}$ bestimmt.

PREETZ (Pr 69) beschreibt ein Verfahren, wonach die Hydrolyseprodukte zunächst mit starken Oxidationsmitteln zu OsO_4 oxidiert und dann mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in OsBr_6^{2-} übergeführt wurden. Die Konzentration des Hexabromoosmats wurde spektralphotometrisch bei der Wellenlänge 489 nm bestimmt.

Wegen der geringen Mengen an Osmium und des präparativen Aufwands waren gravimetrische Methoden zur Osmiumbestimmung (Ne 60, Sp 60) nicht geeignet. Deshalb wurde auch in dieser Arbeit auf spektralphotometrische Osmiumbestimmungen zurückgegriffen. Da die Analyse über den Thioharnstoffkomplex einerseits präparativ aufwendiger ist und andererseits die allgemeinen Nachteile einer spektralphotometrischen Bestimmung ebenso zeigt, wurde auf diesen Weg verzichtet. Stattdessen wurde Osmium außer als OsCl_6^{2-} auch noch als OsBr_6^{2-} bestimmt. Hierbei brachte ein etwas vereinfachtes Verfahren, nachdem die Lösungen der Hydrolyseprodukte direkt mit konzentrierter HCl beziehungsweise HBr versetzt und einige Zeit gekocht wurden, ebenfalls brauchbare Ergebnisse. (Siehe Anhang, Seite 148ff.)

Zur Bestimmung des Chloridanteils in den einzelnen Komplexen wurden aliquote Teile mit NaOH alkalisch gemacht und einige Zeit gekocht. Die Halogenokomplexe hydrolysieren dabei vollständig ab. Neben den freien Chloridionen entsteht noch ein schwarzer Niederschlag von $\text{OsO}_2 \cdot \text{aq}$. Nach dem Abzentrifugieren dieses Niederschlags wurde mit 3m H_2SO_4 schwach angesäuert und das freie Chlorid mit n/100 AgNO_3 -Lösung potentiometrisch gegen eine gesättigte Kalomelelektrode titriert. (Genaue Vorschrift siehe Anhang, Seite 152ff). Von den Fraktionen, in denen nach der Trennung neben den Hydrolyseprodukten noch freies Chlorid vorhanden war, wurde vor der Zugabe von NaOH ein ali-

quoter Teil abgenommen und durch sofortige rasche Titration mit $n/100 \text{ AgNO}_3$ das freie Chlorid bestimmt. Ein zweiter Teil wurde nach Zerstören des Komplexes und Ansäuern auf den Gesamtchloridgehalt hin analysiert. Durch Differenzbestimmung konnte dann der Chloridanteil im Komplex selbst berechnet werden. Daß dieses Verfahren unter im Anhang (Anhang, Seite 153) näher beschriebenen Voraussetzungen zu brauchbaren Ergebnissen führte, zeigte der Vergleich mit Chloridbestimmungen entsprechender Fraktionen, die chloridfrei erhalten werden konnten, indem sie mit Schwefelsäure geeigneter Molarität (siehe Seite 44) eluiert wurden.

2.4.2. ERGEBNISSE

Für die einzelnen Komplexe wurden gut reproduzierbar folgende Molverhältnisse von Osmium : Chlor gefunden (Ergebnisse der einzelnen Analysen siehe Anhang, Tabelle 156.1).

Tabelle 30.1

Fraktionsbezeichnung (Komplex)	A	B	C	D	E	F	G	H
Os : Cl	1:6	1:5 (1:4,7)	1:3	1:3	1:3	1:2	1:2	-

Das Molverhältnis von Os : Cl = 1 : 4,7 für die Fraktion B läßt vermuten, daß möglicherweise bei der angewandten Trennmethode noch ähnlich schnell laufende

Formen auftreten, die einen kleineren Chloridanteil aufweisen. Diese Annahme bekommt auch noch durch das Fehlen einer 1 : 4 - Fraktion mehr Gewicht. Auf dieses Problem wird später genauer eingegangen. (Siehe Seite 49 und Anhang Seite 157). Das Os : Cl - Verhältnis für die Fraktion G kann zwar nicht als voll abgesichert angesehen werden, da G, wie früher dargelegt (siehe Seite 19), nur äußerst schwierig von den beiden Formen F und H getrennt werden konnte. Das angegebene Molverhältnis kann aber zumindest als Arbeitshypothese für weitere Diskussionen verwendet werden. Was an diesen Analysenergebnissen weiterhin überrascht, ist das Auftreten von drei verschiedenen 1 : 3 - Produkten. Eine Interpretation erfolgt in Kap. 2.7.4.

2.4.3 AUFNAHME UND DISKUSSION DER UV-SPEKTREN

Die Absorptionsspektren wurden mit einem UV-Spektralphotometer (Gilford 2400 S) für den Wellenlängenbereich zwischen ca. 230 nm und 450 nm aufgezeichnet. Bei größeren Wellenlängen absorbiert keine der Fraktionen. Gemessen wurde bei Komplexkonzentrationen zwischen 10^{-5} und $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Referenz- und Probenküvette stimmten dabei in der Molarität der Schwefelsäure jeweils überein.

Um den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ_{λ} des Komplexes Xi zu bestimmen, wurde zunächst von der Lösung ein aliquoter Teil entnommen, und gemäß der Vor-

schrift von Kap. 2.4.1 der Osmiumgehalt und damit die Konzentration c des betreffenden Komplexes ermittelt. Außerdem wurde ein UV-Spektrum dieser Lösung aufgenommen und die Extinktion E_λ gemessen. Aus der Konzentration c , der Extinktion E_λ und der Schichtdicke d wurde dann nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz der molare dekadische Extinktionskoeffizient ϵ_λ berechnet. (Siehe Anhang, Seite 159). Um auch hier die Voraussetzungen für die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes zu erfüllen, mußte die Konzentration eines Komplexes, falls sie in der Ausgangslösung zu groß war, was vor allem bei den schneller wandernden Fraktionen des öfteren der Fall war, vor der Messung durch Zugabe von Schwefelsäure auf 10^{-5} bis 10^{-4} mol.l $^{-1}$ gebracht werden.

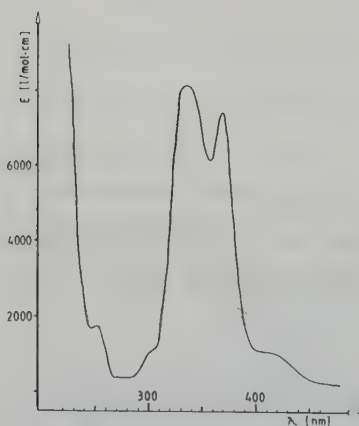


Abbildung 31.1
UV-Spektrum des
 OsCl_6^{2-} in schwefel-
saurer Lösung

*) Die Wellenzahlen $\bar{\nu}$ sind in Tabelle 39.1 angegeben.

Die Fraktion A zeigt das bekannte Spektrum des Hexachlorosmats mit zwei Maxima bei 335 nm und 370 nm sowie einer Schulter bei 300 nm. (Abbildung 32.1)

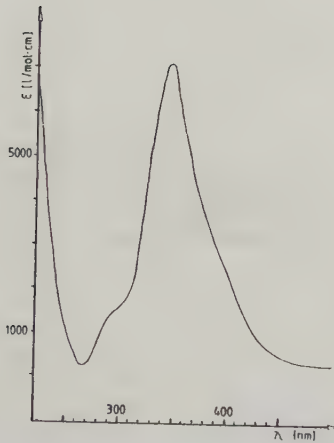


Abbildung 33.1

UV-Spektrum von B in
schwefelsaurer Lösung

Das Spektrum von B gleicht dem von MIANO und GARNER (Mi 65) und von PREETZ und SCHÄTZEL (Pr 76) gefundenen von $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$. Das Maximum liegt bei 345 nm. Die Schulter bei 293 nm wird von obigen Autoren nicht mitgeteilt. Andererseits berichten sie von einer Schulter bei ca. 350 nm. Diese ist bei den vorliegenden Untersuchungen nicht gefunden worden, es ist lediglich eine auffallende Verbreiterung der Bande nach größeren Wellenlängen hin zu beobachten (Abbildung 33.1). Für den Komplex B kann die Formel $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ als gesichert angenommen werden.

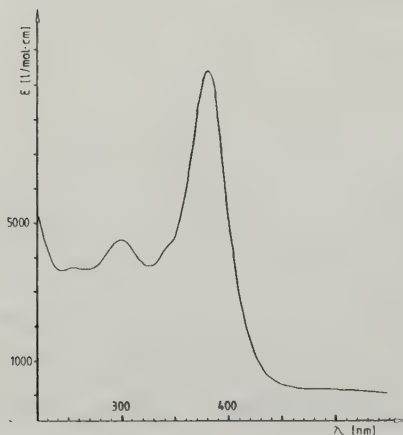


Abbildung 34.1

UV-Spektrum von C in
schwefelsaurer Lösung

Das nächste Hydrolyseprodukt C mit einem Os : Cl - Verhältnis von 1 : 3 hat neben dem starken Maximum bei 381 nm ein weiteres schwaches bei 299 nm und eine Schulter bei 345 nm (Abbildung 34.1). Dies zeigt, daß C nicht dem Produkt entsprechen kann, das MIANO und GARNER (Mi 65) bei ihren Trennungen noch vor der $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Fraktion gefunden haben (Os : Cl - Verhältnis von 1 : 4, $\lambda_{\text{max}} = 377 \text{ nm}$).

Das Spektrum von D unterscheidet sich von dem der Fraktion C ganz wesentlich in der Form. Es weist nämlich nur ein Maximum bei 378 nm auf (Abbildung 35.1). Ein weiteres Maximum tritt allerdings noch im kürzerwelligen Bereich bei 230 nm auf, eine schwache Schulter bei 290 nm.

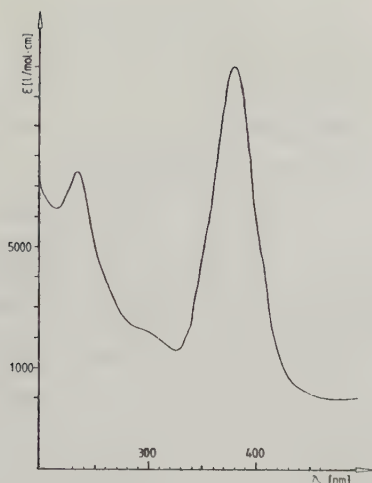


Abbildung 35.1
UV-Spektrum von D

Die Fraktion E hingegen hat ein Spektrum, das sehr stark dem von B ähnelt. Neben dem starken Maximum bei 345 nm tritt eine ausgeprägte Schulter bei 292 nm und eine weitere bei 365 nm auf (Abbildung 36.1).

Die Spektrenformen der Komplexe F, G und H sind einander sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich lediglich in der Lage der Absorptionsmaxima. F hat zwischen 250 nm und 450 nm ein Maximum bei 371 nm (Abbildung 36.2), G bei 363 nm (Abbildung 36.3) und schließlich H bei 352 nm. Im kürzerwelligen Bereich ist für F ein Absorptionsma-

Abbildung 36.1

UV-Spektrum von E

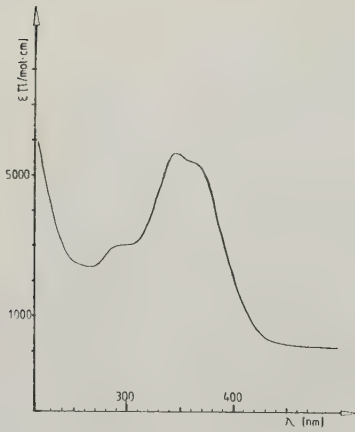
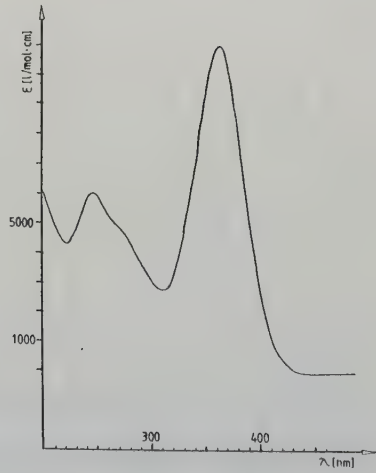
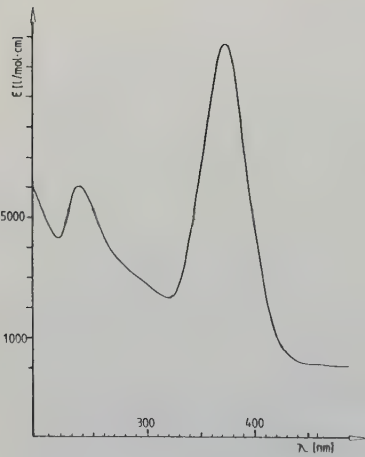


Abbildung 36.2

UV-Spektrum von F

Abbildung 36.3

UV-Spektrum von G



ximum bei 235 nm und für G bei 244 nm zu finden. Diese Spektren zeigen eine große Ähnlichkeit mit dem Spektrum von D (Abbildung 35.1).

Von den bei der 24-stündigen Hydrolyse gefundenen Fraktionen B_1 und B_2 waren die isolierten Mengen so klein, daß weder Osmium- noch Chloranalysen gemacht werden konnten. Sie reichten aber aus, um wenigstens die UV-Spektren aufnehmen zu können. Wie die Abbildungen 37.1 und 38.1 zeigen, hat B_1 zwei fast gleichstarke Absorptionsmaxima bei 350 nm und 376 nm und eine ausgeprägte Schulter bei 290 nm, B_2 absorbiert bei 302 nm und 387 nm.

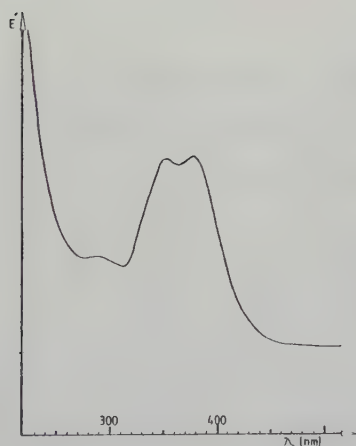


Abbildung 37.1
UV-Spektrum von B_1 *)

*) Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten konnten noch nicht bestimmt werden.

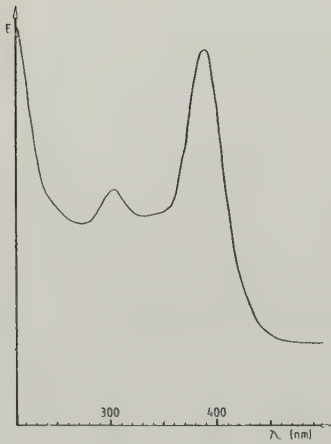


Abbildung 38.1
UV-Spektrum von B₂

In Tabelle 39.1 sind die Wellenlängen, die Wellenzahlen und die dazugehörigen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten zusammenfassend aufgeführt.

Tabelle 39.1

Fraktion	Absorptionsmaximum bzw. (Schulter)		
	Wellenlänge in nm	Wellenzahl in cm^{-1}	Mol.dek.Extinktions- koeffizient in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
A	(300) <u>335</u> 370	(33333) <u>29850</u> 27027	8200 7500
B	(293) <u>345</u>	(34129) <u>28985</u>	7060
B ₁	(290) <u>350</u> <u>376</u>	(34482) <u>28571</u> <u>26595</u>	
B ₂	302 <u>387</u>	33112 <u>25839</u>	
C	299 (345) <u>381</u>	33444 (28985) <u>26246</u>	4700 4600 9600
D	230 (290) <u>378</u>	43478 (34482) <u>26455</u>	11000
E	(292) <u>345</u> (365)	(34246) <u>28985</u> (27397)	2800 5660 5270
F	235 <u>371</u>	42553 <u>26954</u>	5800 10800
G	244 <u>363</u>	40983 <u>27548</u>	5800 11000
(H)	352	28409	

2.4.4 BESTIMMUNG DER KOMPLEXLADUNG

Die Ermittlung der Ladung der Hydrolyseprodukte (Aquo-Hydroxo-Halogeno-Metallat-Komplexe) stößt bei allen Bearbeitern auf Schwierigkeiten. Versuche, die Komplexanionen durch Cs^+ beziehungsweise große Kationen wie etwa Tetrabutylammoniumionen auszufällen und hieraus die Ladung zu bestimmen, schlugen bisher in allen Fällen fehl (Pr 76). Nach PREETZ und SCHÄTZEL lassen sie sich auch durch Gefriertrocknung nicht in fester Form gewinnen, sondern hydrolysieren unter diesen Bedingungen zum größten Teil weiter. - Doch sei hier schon angemerkt, daß selbst wenn derartige Versuche zu einem positiven Ergebnis führten, man dennoch keinen Schluß auf die Ladung der Komplexe in Lösung ziehen könnte. Wie PREETZ et al. nämlich nachgewiesen haben (Pr 76), tritt in Lösungsmitteln unterschiedlichen pH-Wertes verschieden starke Protonierung der Komplexe auf, was natürlich auch eine Änderung der Komplexladung zur Folge hat. So liegt beispielsweise der Komplex B oberhalb $\text{pH} = 3,3$ zu mehr als 90% als Hydroxokomplex $[\text{OsCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ und unterhalb $\text{pH} = 1,3$ zu mehr als 90% als Aquokomplex $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ vor. Wie in der Einleitung schon beschrieben, konnten aus den Wanderungsgeschwindigkeiten im elektrischen Feld bisher die besten Rückschlüsse auf die Ionenladung gezogen werden (Bl 65, Pr 76). Es bleibt allerdings auch hier fraglich, ob die Komplexe auf der Säule, das heißt bei

Wechselwirkung mit der DEAE-Cellulose, die gleiche Ladung haben wie beispielsweise nur in schwefelsaurer Lösung (also ohne Wechselwirkung mit der Austauschermatrix) oder unter ionophoretischen Bedingungen. Hierauf wird später noch näher eingegangen (Seite 62).

NELSON, DAY und KRAUS (Ne 60a) haben die Änderung des Verteilungskoeffizienten einiger Metall-EDTA-Komplexe (Cr(III), Ni(II), V(IV), Sc(III) usw.) in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration bei Trennung an Anionenaustauschersäulen (Dowex - 1) untersucht und herausgefunden, daß Komplexe gleicher Ladung parallele Kurven ergeben, wenn der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten gegen den Logarithmus der Elektrolytkonzentration aufgetragen wird. Während diese Methode nur auf "stabile" Komplexe, das heißt auf Komplexe mit ganzzahliger Ladung, anwendbar ist, haben WAKI und Mitarbeiter (Wa 77) ein Verfahren entwickelt, wonach sich auch die durchschnittliche Ladung $\bar{i}$ partiell protonierter Anionen bei konstantem pH-Wert nach der Beziehung $d \log D / d \log (X^-) = -\bar{i}$ (D "Verteilungskoeffizient", X^- "Säureanion", $\bar{i}$ "durchschnittliche Ladung") bestimmen läßt.

MARTIN (Ma 77) hat für eine Reihe verschiedener Anionen die Abhängigkeit der Retentionswerte von der Säurekonzentration des Elutionsmittels bei säulenchromatographischen Trennungen mit DEAE-Cellulose als Anionenaustauscher system-

matisch untersucht und gefunden, daß sich nahezu lineare Beziehungen zwischen dem Logarithmus der absoluten Retention (siehe Seite 43) des Ions X^{n-} , $\log RA(X)$, und dem Logarithmus des Elutionsmittels (Schwefelsäure), $\log c_O(H_2SO_4)$, ergeben, wobei Ionen gleicher Ladung gleiche Steigungen haben. Auch die mathematische Ableitung führt nach MARTIN in erster Näherung zu folgender Beziehung (3):

$$(3) \quad SRA(X) = \frac{\Delta \log RA(X)}{\Delta \log c_O(H_2SO_4)} = - \frac{n}{e}$$

(n: "Ladung des eluierten Anions", e: "Ladung des eluierenden Ions" (hier SO_4^{2-} : e = 2)).

Da aber bei der experimentellen Bestimmung des inneren Volumens VI über das Elutionsvolumen von Malachitgrün relativ große Fehler (ungefähr $\pm 10\%$) auftreten (Ma 77), und damit auch die Werte der absoluten Retentionen $RA(X_i)$ nicht sehr genau sein können (siehe Seite 25), schien es zweckmäßig, als Bezugssystem Elutionsvolumina von Fraktionen zu nehmen, die zwischen denen der schnell und denen der langsam wandernden Fraktionen liegen. Unter den Hydrolyseprodukten bot sich nach diesen Kriterien die Fraktion C an.

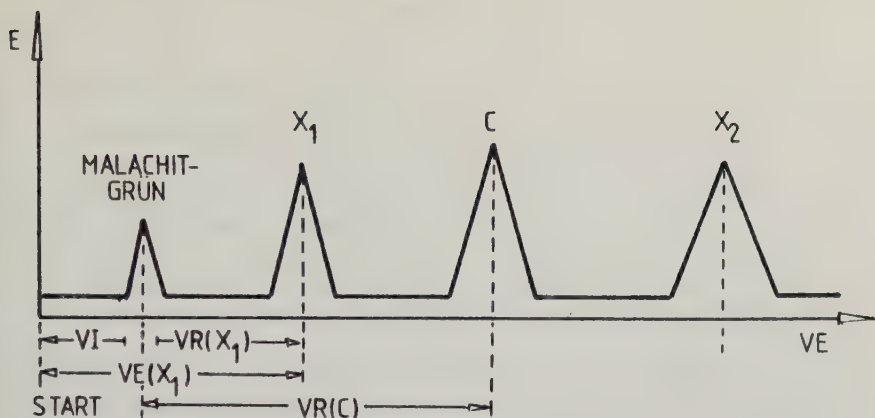


Abbildung 43.1: Graphische Darstellung zur Bestimmung der "relativen Retention" $RR(X)$ aus dem Chromatogramm

Die "relative Retention" $RR(X_i)$ wurde nach Gleichung 4 berechnet:

$$(4) \quad RR(X_i) = \frac{VR(X_i)}{VR(C)} = \frac{\frac{VR(X_i)}{VI}}{\frac{VR(C)}{VI}} = \frac{RA(X_i)}{RA(C)}$$

Für die Steigung des Komplexes X_i^{n-} relativ zum Komplex C^{r-} ergibt sich dann nach MARTIN aus (3) (Seite 42) die Beziehung 5.

$$(5) \quad SRR(X_i, C) = - \frac{n - r}{e}$$

In Abbildung 44.1 ist für die Hydrolyseprodukte der Logarithmus der relativen Retention mit Fraktion C als Bezugssystem gegen den Logarithmus der Säuremolarität aufgetragen.

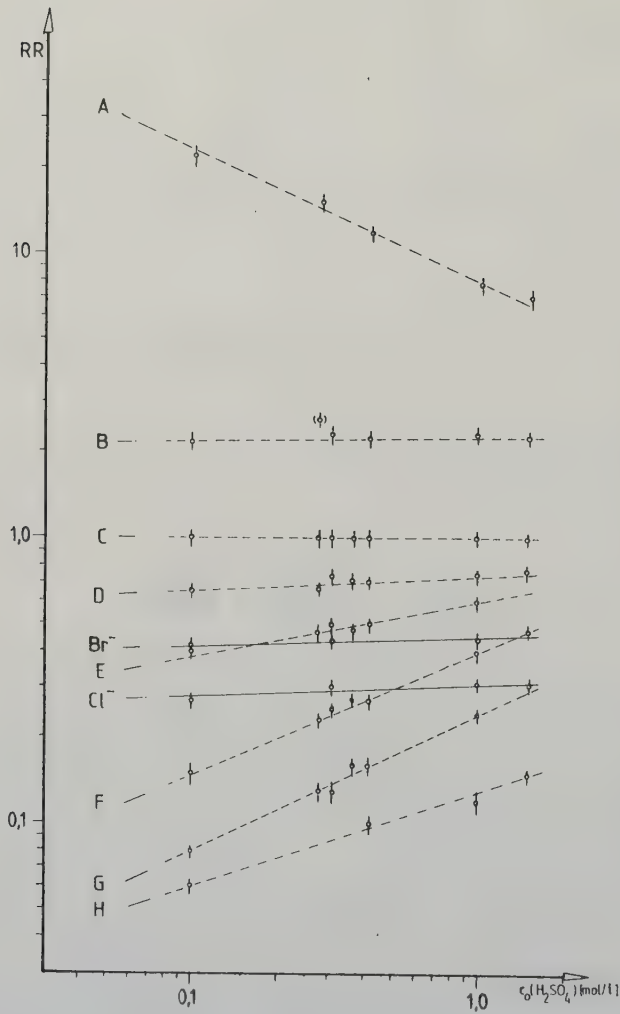


Abbildung 44.1: Diagramm zur Bestimmung der Komplexladungen; $\log RR(X_i)$ als Funktion von $\log c_0(H_2SO_4)$

Neben den Hydrolyseprodukten sind in der Abbildung 44.1 noch die einfachen "Testionen" Chlorid und Bromid aufgeführt. - Vergleicht man beispielsweise die Steigung der für die Halogenidionen gefundenen Kurven mit den Steigungen für die Hydrolyseprodukte, so kann nach Gleichung 5 (Seite 43) für die Fraktionen B, C und D ebenfalls auf eine einfach negative Ladung geschlossen werden. Da die einfach negative Ladung des Komplexes B ($[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$) auch schon anderweitig in der Literatur (Mi 65, Pr 76) abgesichert worden ist, bedeutet dies eine zusätzliche Bestätigung für die Brauchbarkeit des hier angewendeten Verfahrens zur Bestimmung der Komplexladungen. Der Fraktion E kann die Ladung ± 0 zugeordnet werden. Die Komplexe F, G und H sind dann auf jeden Fall positiv (höchstwahrscheinlich einfach positiv) geladen.

In Tabelle 45.1 sind zusammenfassend für die einzelnen Komplexe Ladung und Molverhältnis (Os : Cl) angegeben.

Tabelle 45.1

Fraktion	A	B	C	D	E	F	G	(H)
Komplex	$[\text{OsCl}_6]^{2-}$	$[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$						
Molverhältnis Os : Cl	1:6	1:5	1:3	1:3	1:3	1:2	1:2	(1:1 ?)
Ladung	-2	-1	-1	-1	0	+1	+1	(+2 ?)

2.5 VERSUCH ZUR DARSTELLUNG DES KOMPLEXES



Wie in der Einleitung schon kurz dargelegt, ist in der Literatur neben den Komplexen $[\text{OsX}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ (X = Cl, Br) (Mi 65, Pr 76) noch der zweikernige Komplex $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ beschrieben. Während KRAUSS und WILKEN (Kr 24) wie auch DWYER und HOGARTH (Dw 51) der Meinung waren, bei der Umsetzung von OsO_4 mit HCl den Komplex $[\text{OsCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ hergestellt zu haben, legten spektroskopische und magnetische Messungen (He 66, Je 66, Je 68) an den festen Ammoniumsalzen die Vermutung nahe, daß es sich nicht um den monomeren Komplex, sondern um eine dimere Form der Zusammensetzung $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ handeln muß. TEBBE und v. SCHNERING (Te 73), die $\text{Cs}_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$ röntgenographisch als Einkristall untersuchten, haben diese Vermutung erhärtet. Der zweikernige Komplex soll in wäßriger Lösung überwiegend in die monomere Form übergehen (Je 66) wobei sich ein Gleichgewicht gemäß (1) einstellt:



Darüberhinaus wird angenommen, daß sich in einem weiteren Hydrolyseschritt $[\text{Os}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ bildet. Es ist allerdings bisher auf keine Weise gelungen, aus den reinen Aquo-(bzw. Hydroxo)-Pentachloro-Osmat-Komplexlösungen Verbindungen mit den Eigenschaften zu erhalten, wie sie für diesen zwei-

kernigen sauerstoffverbrückten Komplex in der Literatur zu finden sind (Pr 76). Bei Kristallisationsversuchen oder beim Eindampfen wurde stets ein Fortschreiten der Hydrolyse festgestellt.

Die Präparation des $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ -Komplexes war für diese Arbeit von Interesse, weil damit ein nicht auf hydrolytischem Weg dargestellter Komplex auf sein Verhalten auf der hier benutzten Anionenaustauschersäule untersucht und mit den Retentionen der Hydrolyseprodukte verglichen werden konnte.

Hergestellt wurde der Komplex nach einer Vorschrift von DWYER und HOGARTH (Dw 51), indem zu Osmiumtetroxid eine Lösung von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , konz.HCl, 5m H_2SO_4 und H_2O gegeben und bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. (Genaue Vorschrift siehe Anhang, Seite 162). Ein Vorversuch, bei dem OsO_4 nur mit konz.HCl einige Stunden bei ca. 80°C erhitzt und anschließend etwa eine Woche lang äußerst vorsichtig bei dieser Temperatur unter trockenem Stickstoffstrom bis fast zur Trockne eingengt wurde, führte nicht zu dem zweikernigen Komplex, sondern hauptsächlich zum Hexachloroosmat(IV).

2.5.1 SÄULENCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG

Jeweils wenige Tropfen aus der Produktlösung der OsO_4 -Reduktion wurden unter gleichen Bedingungen wie im Falle der Hydrolysemischung aufgetrennt. Statt des erwarteten Chromatogramms, nämlich ein Peak des langsam wandernden Dimerkomplexes, $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$, und höchstens*) ein weiterer des rascher durchlaufenden Monomeren, $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$, waren mindestens 10 verschiedene Peaks erkennbar (Abbildung 48.1).

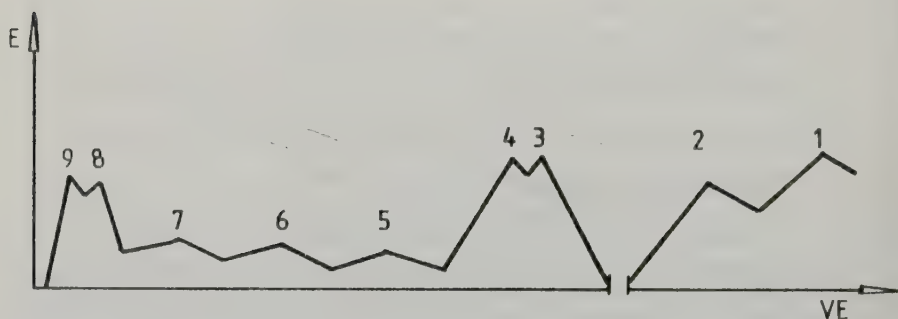


Abbildung 48.1: Chromatogramm einer Trennung der Produktmischung der OsO_4 -Reduktion^{†)}
(Säule: 12 cm; Elutionsmittel:
1m H_2SO_4)

*) Außerdem war zu erwarten, daß mit der Front die Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} -Ionen wanderten.

†) Die Numerierung der Fraktionen 1 bis 9 bezieht sich auf die Trennung mit 1m H_2SO_4 . Bei veränderter Konzentration der Schwefelsäure kann sich auch diese Reihenfolge ändern. (Siehe Abbildung 53.1).

Außer den in Abbildung 48.1 aufgeführten Fraktionen waren auf der Säule noch zwei weitere violett bis blau gefärbte, äußerst langsam wandernde Formen zu beobachten, die aber das Ende der Säule nicht erreichten, sondern nach einer Wegstrecke von ca. 0,5 cm vollständig zu schwarzem $\text{OsO}_2 \cdot \text{aq}$ abhydrolysiert waren.

Um die langsam wandernden Fraktionen in ausreichender Konzentration zu bekommen, mußte mit mindestens 1-molarer Schwefelsäure eluiert werden. Dies hatte den Nachteil, daß die vorderen Fraktionen nur unzureichend getrennt waren und damit nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Elution mit 0,1-beziehungsweise 0,3-molarer Schwefelsäure^{*)} führte wie bei den Hydrolyseprodukten zu einer brauchbaren Trennung der schnell wandernden Formen.

2.6 UNTERSUCHUNG DER PRODUKTE DER OsO_4 -REDUKTION

Bei der Hydrolyse des OsCl_6^{2-} wurden bei einigen Trennungen außer den Fraktionen A (OsCl_6^{2-}) und B ($[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$) in den Chromatogrammen weitere Peaks langsam wandernder Fraktionen entdeckt (siehe Anhang, Tabelle 163.1), die aber äußerst schwach waren und daher nicht weiter untersucht werden konnten. Durch die OsO_4 -Reduktion soll-

^{*)} Diese Trennversuche wurden von HARTWIG (Ha 76) im Rahmen eines Mitarbeiterpraktikums gemacht.

te nun gezielt der sicher auch langsam wandernde Komplex $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ hergestellt werden und mit den bei der Hydrolyse gefundenen Formen verglichen werden. Dies ist nicht voll gelungen, wie das Chromatogramm der Abbildung 48.1 zeigt. Doch sind bei der Reduktion mehrere langsam wandernde Formen in so großen Mengen entstanden, daß sie näher untersucht werden konnten.

2.6.1 AUFNAHME DER UV-SPEKTREN UND BESTIMMUNG DES OS:CL-VERHÄLTNISSES EINIGER KOMPLEXE

Das Spektrum der Fraktion 1 entspricht eindeutig dem OsCl_6^{2-} -Komplex und damit der Fraktion A im Hydrolysesystem.

Die Spektrenform von Fraktion 2 (Abbildung 51.1) entspricht dem Spektrum des in der Literatur beschriebenen (Mi 65, Dw 50) und bei der OsO_4 -Reduktion ursprünglich erwarteten zweikernigen Komplexes $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$. Maxima sind bei 399 nm und 305 nm zu finden. Zusätzlich taucht eine Schulter bei 326 nm auf. Das durch Analyse gefundene Molverhältnis von 1 : 5 bestätigt diese Zuordnung.

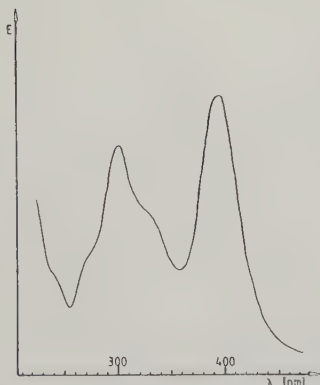


Abbildung 51.1

UV-Spektrum der Fraktion 2 ($[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ *)

Die Fraktion 3 hat ein bei den Hydrolyseprodukten nicht gefundenes Spektrum (Abbildung 52.1) mit einem Maximum bei 390 nm. Die Analyse spricht für ein Os : Cl-Verhältnis von 1 : 4 ⁺).

Das für die Form 4 aufgenommene Spektrum (siehe Abbildung 33. 1) entspricht eindeutig dem der Fraktion B ($[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$). Auch hier ist eine nach größeren Wellenlängen hin stark verbreiterte Bande mit Maximum bei 345 nm festzustellen.

*) Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten wurden nicht bestimmt. Sie werden in der Literatur (Je 66) mit $\epsilon_{399 \text{ nm}} \approx 24000 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ bzw. $\epsilon_{305 \text{ nm}} \approx 19000 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ angegeben.

⁺) Siehe Anhang, Seite 157



Abbildung 52.1

UV-Spektrum der Fraktion 3 (Ha 76)*)



Abbildung 52.2

UV-Spektrum der Fraktion 5 (Ha 76)*)

Die Fraktion 5, mit Maxima bei 387 nm und 302 nm (Abbildung 52.2), könnte der bei der 24-Stunden-Hydrolyse isolierten Fraktion B₂ entsprechen. Die Analyse ergab ein Verhältnis von Os : Cl wie 1 : 3.

Die Spektren der Fraktionen 6 bis 9 entsprechen denen der Fraktionen C, D, F und G aus dem Hydrolysesystem.

- Eine Fraktion 7' mit einem dem Komplex E entsprechenden Spektrum (Maximum bei 345 nm) konnte mit 0,1-molarer Schwefelsäure zwischen den Fraktionen 7 und 8 in kleinsten Mengen isoliert werden.

*) Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten wurden noch nicht bestimmt.

2.6.2

DIE ABHÄNGIGKEIT DER RETENTIONSWERTE VON DER KONZENTRATION DER ELUIERENDEN SCHWEFELSÄURE

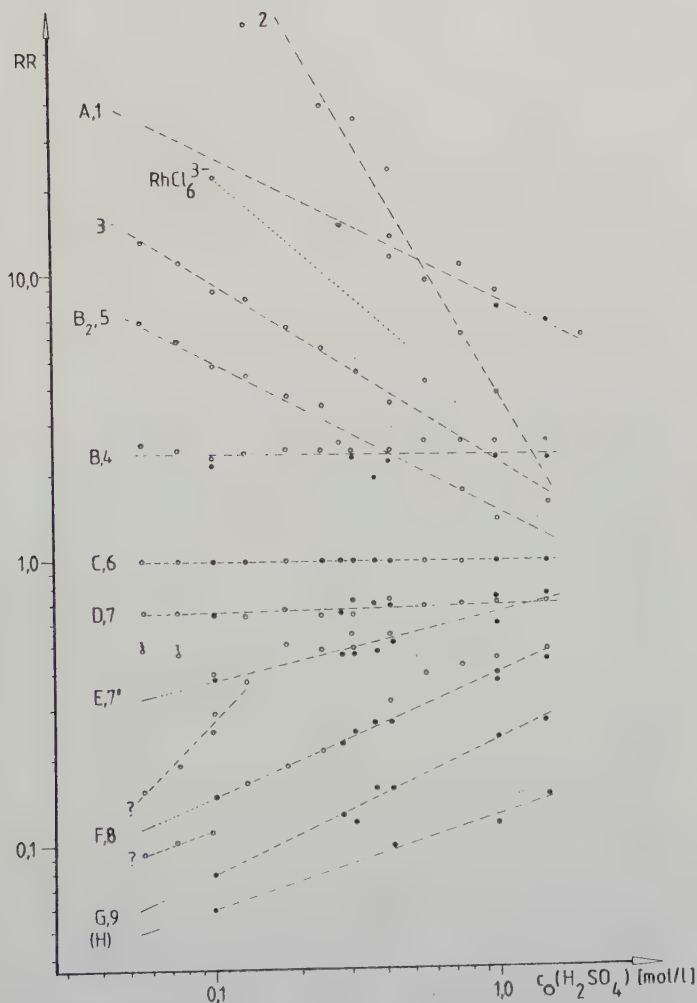


Abbildung 53.1: Diagramm zur Bestimmung der Komplexladung: $\log RR(X_i)$ als Funktion von $\log c_o(H_2SO_4)$ ($\circ$ -Punkte von MARTIN übernommen).

Die Abbildung 53.1 ergänzt das Diagramm der Abbildung 44.1 durch die bei der OsO_4 -Reduktion zusätzlich gefundenen Fraktionen 2, 3 und 5^{*}). Aus dem Diagramm läßt sich entnehmen, daß der Komplex 2 sicher eine vierfach negative Ladung hat, die zusammen mit seinem Spektrum ganz eindeutig den einfach sauerstoffverbrückten Komplex $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ bestätigt. Den Komplexen 3 und 5 muß, da ihre Meßpunkte nahezu parallel zu denen der Hexachloroosmat-Fraktion liegen, eine zweifach negative Ladung zugeordnet werden.

In Tabelle 55.1 sind die bei der Hydrolyse des Hexachloroosmats(IV) und der OsO_4 -Reduktion gefundenen Fraktionen zusammengestellt und die Os : Cl-Verhältnisse, Ladungen und Absorptionsmaxima^{†)} für die einzelnen Komplexe angegeben.

*) Zusätzlich sind noch die Werte für einen 3-fach negativ geladenen Komplex (RhCl_6^{3-}) mit aufgenommen.

†) Die unterstrichenen Wellenlängen entsprechen den stärksten Maxima im Spektrum.

Tabelle 55.1

Fraktion bei der Hydrolyse des OsCl_6^{2-}	Fraktion der OsO_4 -Reduktion	Molverhältnis $\text{Os}:\text{Cl}$	Komplexladung	Absorptionsmaxima bzw. (Schultern) in nm
-	zwei äußerst langsam wandernde Formen	-	-	-
A	1	1 : 6	-2	(300) <u>335</u> 370
-	2	1 : 5	-4	300 (326) <u>399</u>
-	3	1 : 4	-2	300 <u>390</u>
B	4	1 : 5	-1	(293) <u>345</u>
B_2	5	1 : 3	-2	302 <u>387</u>
B_1	-	(1 : 4) ⁺	(-1)	(290) <u>350</u> <u>376</u>
C	6	1 : 3	-1	299 (345) <u>381</u>
D	7	1 : 3	-1	230 (290) <u>378</u>
E	7'	1 : 3	0	(292) 345 (365)
F	8	1 : 2	+1	235 <u>371</u>
G	9	1 : 2	+1	244 <u>363</u>

⁺) Dieses Verhältnis konnte noch nicht bestimmt werden. Der Komplex könnte aber auf Grund des Spektrums dem von MIANO und GARNER (Mi 65) gefundenen 1:4-Komplex entsprechen.

2.7 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

2.7.1 EINIGE VORAUSSETZUNGEN FÜR DIE BESTIMMUNG DER FORMELMÄSSIGEN ZUSAMMENSETZUNG DER KOMPLEXE

Bei der Diskussion der formelmäßigen Zusammensetzung der einzelnen Hydrolyseprodukte wird von folgenden Annahmen ausgegangen:

1. In allen Komplexen tritt Osmium nur im vierwertigen Zustand auf.

Von den Os(VIII)-Komplexen mit Halogen als Ligand sind im wesentlichen nur die Oxo-Fluoro-Komplexe (z.B. $M_2[OsO_4F_2]$) (He 57) bekannt, sie sind jedoch sehr hydrolyseempfindlich.

Als Os(VI)-Halogeno-Komplexe wurden bisher nur die Chlorokomplexe $K_2[OsO_2Cl_4]$ und $K_2[OsO_2(OH)_2Cl_2]$ (Wi 03, Li 73) beschrieben. Der Komplex $[OsOCl_4]$ (Se 63) soll in verd.HCl in $[OsO_2Cl_4]^{2-}$ zerfallen.

Die Verbindung $K_2[OsO_2Cl_4]$ wurde aus $K_2[OsO_3(NO_2)_2] \cdot 3H_2O$ gemäß der Vorschrift von WINTREBERT (Wi 03) hergestellt und durch Vergleich der Röntgendaten (Kr 61) identifiziert (siehe Anhang, Seite 165), damit sie experimentell auf ihr Hydrolyseverhalten hin überprüft werden konnte. Außerdem wurde ein Spek-

trum aufgenommen, das mit den Spektren der gefundenen Hydrolyseprodukte verglichen wurde. Die Untersuchung des Hydrolyseverhaltens ergab, daß dieser Komplex beispielsweise in 0,1-molarer Schwefelsäure rasch zu vermutlich OsO_4 und $\text{OsO}_2 \cdot \text{aq}$ disproportioniert, während die bei den Trennungen gefundenen Formen unter diesen Bedingungen wesentlich beständiger sind. Der stärkste Hinweis jedoch, daß Os(VI) -Komplexe nicht auftreten, resultiert aus Spektrenvergleichen. So absorbiert beispielsweise der Komplex $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ bei 248 nm und 268 nm (Abbildung 57.1), während alle gefundenen Hydrolyseprodukte ihre charakteristischen Absorptionen zwischen 300 nm und 450 nm haben.

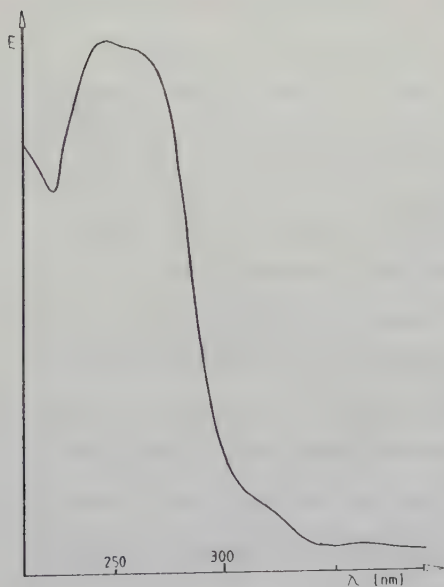


Abbildung 57.1

UV-Spektrum des
 $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ in
2m HCl

Selbst nach Substitution von Chlorid durch Wasser- oder Hydroxidliganden im Komplex $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ ist eine Verschiebung der Absorptionsmaxima in den Bereich von 300 nm bis 400 nm nicht zu erwarten. Das heißt, auch die zumindest noch theoretisch möglichen Komplexe des Os(VI), $[\text{OsO}_2(\text{OH})\text{Cl}_3]^{2-}$ beziehungsweise $[\text{OsO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$, können den bei der Hydrolyse gefundenen 1 : 3-Komplexen mit einfach beziehungsweise zweifach negativer Ladung (B₂, C oder D) sicher nicht entsprechen. Insgesamt weist die auffallende Ähnlichkeit aller Spektren im Hydrolysesystem auf die gleiche Wertigkeit des Zentralatoms hin. Das Auftreten des $[\text{OsO}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ Komplexes beziehungsweise der auch denkbaren protonierten Formen, $[\text{OsO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]^-$ oder $[\text{OsO}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$, kann im Hydrolysegemisch ebenfalls ausgeschlossen werden, da für die bei den vorliegenden Untersuchungen gefundenen 1 : 2-Komplexen (F und G) eine positive Ladung nachgewiesen wurde.

Die Reduktion von Os(IV) zu Os(III) in der Lösung oder auf der Säule (Mi 65) ist sehr unwahrscheinlich. Zwar existieren Halogenokomplexe des Os(III), wie etwa OsCl_6^{3-} , die Stabilität dieses dreiwertigen Zustandes ist allerdings sehr viel geringer als beispielsweise beim Ruthenium. Zudem zeigt auch hier die gänzlich abweichende Form des UV-Spektrums (Abbildung 59.1) (Jö 63), daß es sich bei den Hydrolysepro-

dukten nicht um Verbindungen des Os(III) handeln wird. Zusätzlich bestätigt wird diese Annahme durch Versuche, bei denen einige Fraktionen der Hydrolyseprodukte mit unterschiedlichen Mengen von 30%igem H_2O_2 versetzt und nach einigen Minuten UV-Spektren dieser Lösungen aufgenommen wurden. - Wegen der Instabilität des dreiwertigen Zustandes hätten dabei die potentiellen Os(III)-Komplexe sehr rasch oxidiert werden müssen. - Eine Änderung der Spektrienform konnte jedoch zunächst nicht festgestellt werden. Erst nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur war eine Abnahme der Extinktion zu beobachten, wobei die Komplexe wahrscheinlich zu OsO_4 oxidiert wurden (Mi 65).

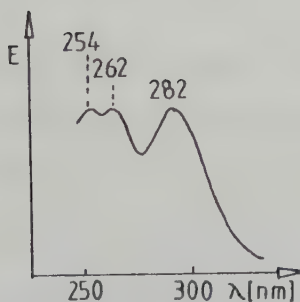


Abbildung 59.1

Skizze des UV-Spektrums
von OsCl_6^{3-} (Jö 59)

2. Bei allen in Lösung befindlichen Komplexen wird von einer Koordinationszahl 6 mit einer oktaedrischen Ligandenanordnung ausgegangen.
3. Bei den zweikernigen Komplexen wird vorausgesetzt, daß es sich nur um symmetrisch gebaute Komplexe handelt, daß also zum Beispiel der Komplex $[\text{Os}_2\text{OCl}_6]$ wirklich $[\text{Cl}_3\text{OsOOsCl}_3]$ und nicht beispielsweise $[\text{Cl}_2\text{OsOOsCl}_4]$ ist. Diese Annahme ist sicher vernünftig, wie auch die Analysenergebnisse bestätigen, wonach keine Os : Cl-Verhältnisse von zum Beispiel 2 : 5 oder 2 : 7 gefunden wurden.

2.7.2 DAS AUFTRETEN VON EINKERNIGEN AQUO-HYDROXO- CHLORO-OSMAT(IV)-KOMPLEXEN IM HYDROLYSEGEMISCH

Grundsätzlich problematisch ist die Existenz von Hydroxokomplexen in stark saurem Medium. Während im Ru(IV)-Cl^- -System auf Grund der festgestellten Komplexladungen selbst bei höherer Wasserstoffionenkonzentration von Hydroxo-Chloro-Formen ausgegangen wird (Oh 70) und auch für Pt(IV) und Ir(III) Hydroxo-Komplexe vorgeschlagen werden (Bl 65), sind bei vielen anderen Übergangsmetallen die Hydrolyseprodukte als Aquokomplexe formuliert worden (Ka 69, An 72, Mi 65). Insbesondere haben PREETZ und SCHÄTZEL (Pr 76) festgestellt, daß beispielsweise

bei einem pH-Wert unterhalb von 1,3 fast nur der einfach negativ geladene Aquokomplex $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ auftritt, während bei einem pH-Wert von 4,5 der zweifach negativ geladene Hydroxokomplex gebildet wird. Dieser hat im Gegensatz zum Aquokomplex im elektrischen Feld annähernd die gleiche Ionenbeweglichkeit wie der Hexachlorokomplex. Bei dazwischen liegenden pH-Werten soll infolge der schnellen Gleichgewichtseinstellung und der Reversibilität zwischen Aquo- und Hydroxoform eine pH-abhängige charakteristische Bruttobeweglichkeit resultieren, so daß eine ionophoretische Trennung der beiden Formen nicht möglich ist.

Da in der vorliegenden Arbeit bei pH-Werten kleiner als 1,3 gearbeitet wurde, lag es nahe, auch für die übrigen Folgeprodukte des Hexachloroosmats Aquoformen anzunehmen. Für einige Hydrolyseprodukte führen aber die $\text{Os} : \text{Cl}$ -Verhältnisse zusammen mit den Ladungen betrachtet zu dem Schluß, daß auf der Säule nicht nur monomere Aquokomplexe der Zusammensetzung $[\text{OsCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{4-n}$ auftreten. - Für die vier 1 : 3-Produkte wurde beispielsweise gefunden, daß sie sich während der Trennung auf der Säule, also in Wechselwirkung mit der DEAE-Cellulose, wie neutrale (Fraktion E), einfach negativ (Fraktion C und D) beziehungsweise zweifach negativ geladene Teilchen (Fraktion B_2) verhalten. Ein reiner monomerer Aquo-Chloro-Komplex mit einem 1 : 3-Verhältnis müßte aber die Formel

$[\text{OsCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ und damit eine positive Ladung haben. Dieser Widerspruch zu den experimentellen Befunden ließ sich zunächst ohne die Annahme zumindest monomerer Aquo-Hydroxo-Formen nicht beseitigen. Das Vorhandensein solcher Species wird in der vorliegenden Arbeit auch bei kleineren pH-Werten ($< 1,3$) (vergl. Pr 76) unter gewissen Bedingungen für durchaus möglich gehalten, nämlich in Form sogenannter "Pseudo-Aquo-Komplexe". Darunter sollen Formen verstanden werden, in denen die Hydroxogruppen Acceptor in inter- beziehungsweise intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind: Bei der säulenchromatographischen Trennung an DEAE-Cellulose als Austauscher ist die Wechselwirkung zwischen Hydroxokomplex und der stationären Phase wahrscheinlich von ganz anderer Art als beispielsweise unter ionophoretischen Bedingungen. Denn es ist durchaus möglich, daß sich die Wechselwirkung zwischen Komplex und Austauschermatrix nicht nur auf die elektrostatische Wirkung zwischen der protonierten Aminogruppe und dem Komplexion beschränkt, sondern daß vielmehr zusätzliche "Bindungen" zwischen der protonierten Aminogruppe oder den zahlreichen Hydroxylgruppen der Cellulose und den Hydroxogruppen des Komplexes über intermolekulare Wasserstoffbrücken wenigstens vorübergehend gebildet werden. Dabei fungiert dann der Sauerstoff des Hydroxidliganden als Brückenacceptor, wobei eine "Pseudo-Aquo-Form" entsteht.

Für diese Annahme würde desweiteren sprechen, daß selbst die neutralen und sogar kationischen Fraktionen auf der Säule relativ gut getrennt werden können.

Die mögliche Bildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen wird später (Seite 71ff.) noch ausführlich diskutiert.

Tabelle 64.1 zeigt die Komplexzusammensetzungen, die sich aus dem Os : Cl-Verhältnis und der Komplexladung ergeben würden, falls außer $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ nur monomere Formen angenommen werden. Die Komplexe C und D beziehungsweise F und G müßten dabei als Konfigurationsisomere auftreten. - Wie sich jedoch später (2.7.3) herausstellt, werden nur die Formen (A,1), (B,4), B₁, (C,6) und (E,7') als Monomere bestätigt werden.

Tabelle 64.1

Fraktionsbezeichnung		Mögliche Komplexzusammensetzung
A	1	$[\text{OsCl}_6]^{2-}$
	2	$[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$
	3	$[\text{OsCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$
B	4	$[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$
B_2	5	$[\text{OsCl}_3(\text{OH})_3]^{2-}$
B_1		$[\text{OsCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^-$
C	6	$[\text{OsCl}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ fac ^{*)} -trichloro-aquo-dihydroxo-osmat(IV)
D	7	$[\text{OsCl}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ mer ^{*)} -trichloro-aquo-dihydroxo-osmat(IV)
E	7'	$[\text{OsCl}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$
F	8	$[\text{OsCl}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ trans ^{*)} -dichloro-trisaquo-hydroxo-osmium(IV)-ion
G	9	$[\text{OsCl}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ cis ^{*)} -dichloro-trisaquo-hydroxo-osmium(IV)-ion

*) Willkürliche Zuordnung

2.7.3 KRITERIEN ZUR UNTERSCHIEDUNG ZWISCHEN EIN- UND ZWEIKERNIGEN AQUO-HYDROXO-CHLORO-OSMAT(IV)-KOMPLEXEN

Bei dem Versuch, das zweikernige Komplexanion $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ darzustellen, sind noch weitere Komplexe entstanden, die mit den bei der Hydrolyse gefundenen übereinstimmen.

Dies läßt vermuten, daß auch im Hydrolysegemisch außer $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ weitere dimere Formen auftreten können.

- Daß zudem als Hydrolyseprodukte beispielsweise 4 monomere Aquo-Hydroxo-Chloro-Komplexe mit einem Os : Cl - Verhältnis von 1 : 3 (siehe Tabelle 64.1) existieren, die klar auf der Säule getrennt werden können, ist nicht überzeugend und spricht daher ebenfalls für das Auftreten dimerer Komplexe.

MIANO und GARNER (Mi 65) postulieren einen zweikernigen Komplex mit einem Os : Cl - Verhältnis von 1 : 4 der Zusammensetzung $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Os}-\text{O}-\text{OsCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.

KULPRATHIPANJA et al. (Ku 77) gehen von der Existenz dieser Form aus und geben einem weiteren Hydrolyseprodukt des OsCl_6^{2-} , das sie isolieren konnten, auf Grund ähnlicher Spektren die Formel $[(\text{OH})\text{Cl}_4\text{OsOOsCl}_4(\text{OH})]^{4-}$.

Auch PREETZ und Mitarbeiter (Pr 76) vermuten die Existenz aggregierter Verbindungen im Hydrolysegemisch des Hexachloroosmats. Ebenso wurden beispielsweise bei kine-

tischen Untersuchungen der Hydrolyse des Hexachloromolybdates(III) (An 72) Dimere der Form $[(H_2O)_x Mo-R_Y]^{n+}$ mit $R_Y = O^{2-}$ oder OH^- diskutiert.

Auf der Suche nach einem Kriterium für die Unterscheidung zwischen ein- und zweikernigen Komplexen, wurde als Vertreter für einkernige Komplexe das $[OsCl_5(H_2O)]^-$ und für zweikernige das $[Os_2OCl_{10}]^{4-}$ genommen und die Spektren der übrigen Produkte mit denen dieser beiden Vertreter verglichen:

Das Spektrum des monomeren $[OsCl_5(H_2O)]^-$ hat im Gegensatz zum Dimerkomplex ein auffallendes Absorptionsmaximum bei 345 nm. Charakteristisch für die zweikernige Form scheint hingegen neben dem Fehlen des Peaks bei ca. 340 nm das starke Maximum bei 399 nm zu sein. Einzige Gemeinsamkeit beider Spektren ist das relative Maximum (beziehungsweise Schulter) bei ca. 300 nm.

Mit diesen spektroskopischen Kriterien (Abbildung 67.1 und 67.2) lassen sich alle Komplexe in grob zwei Hauptgruppen einteilen:

1.) Gruppe der zweikernigen Komplexe

Die Spektrenform der Komplexe B₂, D, F, G und (H), sowie des bei der OsO₄-Reduktion gefundenen Komplexes 3, ähneln dem Spektrum des $[Os_2OCl_{10}]^{4-}$. Alle haben ein

starkes Maximum im Bereich zwischen ca. 360 nm^{*)} und 400 nm (Maximum III in Abbildung 67.1), während der Peak bei ca. 340 nm (Maximum II in Abbildung 67.2) ganz fehlt.

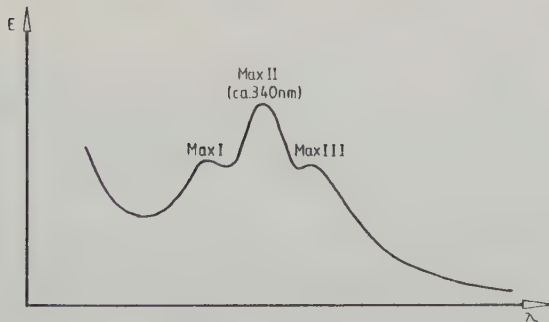
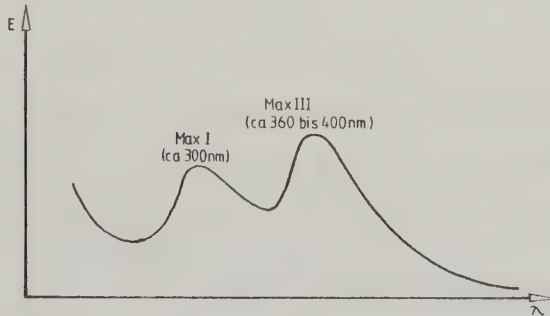


Abbildung 67.1: Schematische Darstellung der Spektralform für zweikernige Komplexe

Abbildung 67.2: Schematische Darstellung der Spektralform für einkernige Komplexe

Die Lage des längerwelligen Absorptionsmaximums (Maximum III in Abbildung 67.1) scheint dabei im Vergleich zu den übrigen Maxima durch den Ersatz von Chlorid durch Hydroxid beziehungsweise Wasser beeinflusst zu werden.

^{*)} Die Fraktion H wird im folgenden nicht mehr berücksichtigt.

Aus Tabelle 68.1 kann man entnehmen, daß dieses Maximum III mit zunehmender Substitution in den kürzerwelligen Bereich verschoben wird, was mit der spektrochemischen Reihe in Einklang stünde. Es ist also möglich, daß diese Peaks d-d-Übergängen zugeordnet und damit in erster Näherung durch ein Ligandenfeldmodell beschrieben werden können, obwohl man sonst über d-d-Übergänge in Ru(IV)- und Os(IV)-Komplexen praktisch nichts weiß, weil die betreffenden Absorptionsbanden gewöhnlich durch starke charge-transfer-Banden weitgehend maskiert werden (Co 70).

Tabelle 68.1

Fraktion	Os:Cl-Verhältnis	Maximum III λ in nm	Maximum III $\bar{\nu}$ in cm^{-1}	$\Delta\bar{\nu}$ in cm^{-1}
2	1 : 5	399	25062	579
3	1 : 4	390	25641	
B ₂	1 : 3	387	25839	198
D	1 : 3	378	26455	616
F	1 : 2	371	26954	499
G	1 : 2	363	27548	594

2.) Gruppe der einkernigen Komplexe

Die übrigen Fraktionen weisen wie der Pentachlorokomplex B eine Absorptionsbande bei ca. 340 nm auf, können also demzufolge in die Gruppe der Monomeren eingeordnet werden. Neben dieser charakteristischen Bande findet man noch mehr oder weniger starke Absorption bei Wellenlängen zwischen 360 nm und 380 nm, wobei allerdings der Komplex B nur eine Verbreiterung der Absorptionsbande nach größeren Wellenlängen hin hat.

Zusammenfassend scheint damit folgende Hypothese sinnvoll:

Komplexe, deren Spektren eine Absorptionsbande bei ca. 340 nm aufweisen, sind wie der einkernige Aquo-Pentachloro-Osmat-Komplex in die Gruppe der Monomeren einzuordnen, während es sich bei den Fraktionen, deren Spektren dem zweikernigen, einfach sauerstoffverbrückten Komplex 2 ähnlich sind und keine Bande bei ca. 340 nm haben, um zweikernige Komplexe handeln muß.

Tabelle 70.1 stellt eine Übersicht über die getroffene Einteilung dar (vergleiche auch Tabelle 64.1).

Tabelle 70.1

Einkernige Komplexe	Zweikernige Komplexe
$[\text{OsCl}_6]^{2-}$ A, 1	
	$[\text{Cl}_5\text{Os}-\text{O}-\text{OsCl}_5]^{4-}$ 2 f- μ -oxo-a,b,c,d,e,g,h,i,j,k-decachloro-diosmat(IV)
	$[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{Os}-\text{O}-\text{OsCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 3 f- μ -oxo-c,h-diaquo-a,b,d,e,g,i,j,k-octachloro-diosmat(IV)
$[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ B, 4	
	$[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Cl}_3\text{Os}-\text{O}-\text{OsCl}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ B ₂ , 5 f- μ -oxo-c,i-diaquo-a,b,e,g,j,k-hexachloro-d,h-dihydroxo-diosmat(IV)
$[\text{OsCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^-$ B ₁	
$[\text{OsCl}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ C, 6	
	$[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Cl}_3\text{Os}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{OsCl}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^-$ D, 7 f- μ -hydroxo-e,i-diaquo-a,b,c,g,h,k-hexachloro-d,j-dihydroxo-diosmat(IV)
$[\text{OsCl}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ E, 7'	
	$[(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})\text{Cl}_2\text{Os}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{OsCl}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ F, 8 f- μ -hydroxo-c,e,h,i-tetraaquo-a,b,g,k-tetrachloro-d,j,-dihydroxo-diosmium(IV)-ion
	$[(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})\text{Cl}_2-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{OsCl}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ G, 9 f- μ -hydroxo-a,b,i,k-tetraaquo-c,e,h,j-tetrachloro-d,g-hydroxo-diosmium(IV)-ion

2.7.4 KONFIGURATION DER ZWEIFACHEN KOMPLEXE

Daß die in Tabelle 70.1 getroffene Einteilung in monomere und dimer Komplexe sinnvoll ist, geht auch aus Überlegungen über die Konfiguration der zweikernigen Komplexe hervor. Wie aus Tabelle 70.1 zu ersehen ist, müssen beide 1 : 2-Komplexe P und Q als Dimere auftreten, was nur mit der Existenz von cis-trans-Isomeren erklärt werden kann. Viel auffallender ist aber die Tatsache, daß wegen der festgestellten Komplexladung in der Formel P, Q und R im Gegensatz zu den übrigen nun langamer wandernden Dimeren als protonierter Sauerstoff auftreten muß. In Tabelle 70.1 wird willkürlich von einer Protonierung des Brückensauerstoffatoms ausgegangen. Dies bedeutet also, daß neben dem Sauerstoff-verbrückten 1 : 2-Komplex B₂ noch ein weiterer dimerer 1 : 2-Komplex S auftritt, der jedoch eine protonierte Sauerstoffbrücke hat. Hierfür eine Erklärung zu finden, war zunächst äußerst schwierig.

Die genaue Betrachtung der Konfiguration der beiden 1 : 2-Dimerkomplexe B₂ und S ergibt, daß die Protonierung des Brückensauerstoffs einen wesentlichen Einfluß hat und daß weiterhin intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eine große Bedeutung zukommt.

Allgemein treten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Sauerstoffatomen dann auf, wenn der O...O-Abstand

wesentlich kleiner als die Summe (ca. $3,5 \text{ \AA}$) aus dem OH-Kovalenzabstand und den normalen Wirkungsradien von Sauerstoff und Wasserstoff ist. Bei Verkleinerung des O...O-Abstandes wird die Bindung symmetrischer. Einige Autoren (Co 70) vertreten die Ansicht, daß die Bindung bei einem Abstand von ca. $2,3 \text{ \AA}$ bis ca. $2,45 \text{ \AA}$ am stärksten ist, weil dort der Anteil der beiden Grenzformeln der Mesomerie $\text{O}^--\text{H}\dots\text{O}^- \longleftrightarrow \text{O}^-\dots\text{H}-\text{O}^+$ gleich groß ist, also eine symmetrische Wasserstoffbrücke vorliegt. Außerdem soll die maximale Bindungsenergie einer Wasserstoffbrücke dann erreicht werden, wenn die drei brückenbildenden Atome linear angeordnet sind, und wenn die O-H...O-Verbindungsline mit der von der Hybridisierung abhängigen Vorzugsrichtung der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff zusammenfällt (Sc 55).

- Bei größeren O...O-Abständen (z.B. $2,8 \text{ \AA}$) sind die meisten Wasserstoffbrückenbindungen im wesentlichen elektrostatischer Natur, das heißt durch die Struktur $\overset{\delta-}{\text{O}}-\text{H}\dots\overset{\delta-}{\underset{|}{\text{O}}}$ beschreibbar.

Um über die Konfigurationen nähere Angaben machen zu können, wurden die einzelnen Komplexe in Modellen ^{*)} möglichst maßstabgetreu nachgebaut. Hierzu wurde für alle zweier-nige Komplexe mit nicht protonierter Sauerstoffbrücke der gleiche Os...O-Abstand wie für $[\text{Cl}_5\text{Os}-\text{O}-\text{OsCl}_5]^{4-}$, nämlich ungefähr $1,8 \text{ \AA}$, und ein Os-O-Os-Winkel von 180° angenommen. Der Abstand von $\text{Os}^{\text{IV}}\dots(\text{OH})$ bzw. (H_2O) wurde

*) Orbit-Molekül-Bausysteme, Harrasser & Überla-Lehrmittel-Verlag, Bayreuth.

aus $\text{Os}^{\text{VI}} \dots (\text{OH})$ abgeschätzt, indem er für das $\text{Os}(\text{IV})$ etwas größer als $2,03 \text{ \AA}$ (Gr 70) mit $(2,2 \pm 0,1) \text{ \AA}$ veranschlagt wurde. Der gleiche Wert ist auch für den $\text{Os} \dots \text{O}$ -Abstand in protonierten Sauerstoffbrücken verwendet worden. Außerdem wurde ein $\text{Os}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{Os}$ -Winkel von ca. 109° angenommen. In Tabelle 73.1 sind Literaturangaben und in Tabelle 74.1 alle für den Bau der Modelle verwendeten Größen zusammengefaßt.

Tabelle 73.1

Literaturangaben

Komplex	Abstand	Winkel
$[\text{Cl}_5\text{Os}-\text{O}-\text{OsCl}_5]^{4-}$ (Te 73)	Os-O $1,778 \text{ \AA}$ Os-Cl(e) $2,371 \text{ \AA}$ (Te 73) ⁺⁾ Os-Cl(a) $2,433 \text{ \AA}$ (Te 73)	O-Os-Cl $179,33^\circ$
$[\text{Os}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OH})_4]^{2-}$	Os-OH $2,03 \text{ \AA}$ (Gr 70)	
$[\text{Os}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Cl}_4]^{2-}$	Os-Cl $2,379 \text{ \AA}$ (Gr 70)	

⁺⁾ Os-Cl-Abstand im cis-Komplex des $\text{Rb}_2(\text{OsCl}_4\text{J}_2)$ $d_{\text{Os-Cl}} = 2,47 \text{ \AA}$,
im trans-Komplex $d_{\text{Os-Cl}} = 2,34 \text{ \AA}$ (Ha 77).

Tabelle 74.1

Für den Bau der Modelle verwendete Werte

	Abstand $d_{\text{Os}^{\text{IV}} \dots \text{O}}$ in Å	Winkel Os-O-Os	Winkel Os-O-H
Os-O-Os	1,8	180°	
$\text{Os}^{\text{H}}\text{-O-Os}$	2,2	109°	
Os-OH	2,2		109°
weitere Daten $d_{\text{O} \dots \text{H}} = 1,0 \text{ Å}$ $d_{\text{Os} \dots \text{Cl}} = 2,4 \text{ Å}$			

Abbildung 74.1: Konfiguration des Komplexes B_2



Abbildung 75.1: Konfiguration des Komplexes D



In Abbildung 74.2 ist das Modell des zweikernigen Komplexes B_2 , $[(H_2O)(OH)Cl_3Os-O-OsCl_3(OH)(H_2O)]^{2-}$, und in Abbildung 75.1 das des Dimerkomplexes D mit protonierter Sauerstoffbrücke, $[(H_2O)(OH)Cl_3Os-\overset{H}{O}-OsCl_3(OH)(H_2O)]^-$, dargestellt. Die Modellanalyse macht einen wesentlichen Unterschied im Aufbau der beiden Komplexe B_2 und D deutlich: In D kann sich infolge der gewinkelten Os-O-Os-Gruppierung der OH-Ligand der einen Komplexhälfte dem H_2O -Liganden der anderen Hälfte auf einen für Wasserstoffbrückenbindungen idealen $O \dots O$ -Abstand^{*)} nähern. Zudem sind die drei brückenbildenden Atome fast linear angeordnet und die O-H...O-Verbindungsline fällt nahezu mit der Vorzugsrichtung eines sp^3 -hybridisierten doppelt besetzten Orbitals am Sauerstoff zusammen. Bei dieser Konfiguration kann ein stabiler Sechsering gebildet werden. In der Form D sind, wie Abbildung 75.1 weiter entnommen

*) Bei unverzerrter oktaedrischer Ligandenanordnung ergibt sich im Modell ein $O \dots O$ -Abstand von ca. 2 Å. Es ist aber durchaus eine Aufweitung dieses Abstandes auf 2,3 bis 2,45 Å möglich.

werden kann, sogar zwei derartige intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen möglich, falls die drei Gruppen OH, H₂O und Brücken-OH facial zueinander stehen. Man kann also für diesen Komplex eine besondere Stabilität erwarten.

- In der Form B₂, also dem Komplex mit einer linearen Sauerstoffbrücke, ist wegen des größeren O...O-Abstandes (ca. 3,6 Å) keine Wasserstoffbrückenbindung möglich (Abbildung 76.1).

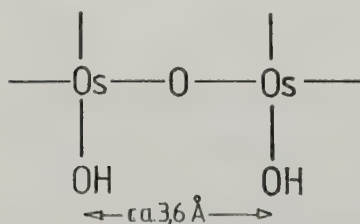


Abbildung 76.1

O...O-Abstand bei Dimer-
komplexen mit linearer
Os-O-Os-Brücke

Die unterschiedlichen Konfigurationen der beiden zweikernigen Komplexe B₂ und D machen einsichtig, daß es sich hierbei trotz sehr verwandter Strukturformeln um gänzlich verschiedene Komplexe handeln muß. Sind diese Komplexe, auf welche Art auch immer, einmal gebildet worden, so sind sie nicht oder allenfalls äußerst schwer ineinander überzuführen, zum einen wegen der durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bedingten Stabilität von D, zum anderen wegen der unterschiedlichen Bindungszustände der Sauerstoffbrücken. Bei Umwandlung des gewinkelten Komplexes in einen linear verbrückten und umgekehrt müßte sich zumindest neben der Protonenabgabe beziehungsweise Protonierung der Bindungswinkel ändern.

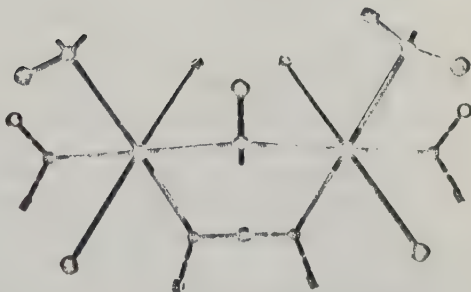
Abbildung 77.1

Modell der cis-Form
des zweikernigen
Komplexes G



Abbildung 77.2

Modell der trans-Form
des zweikernigen
Komplexes F



Für die zweikernigen 1 : 2-Komplexe F und G kann man analoge Aussagen machen: Während die Modellbetrachtung für die cis-Form (Abbildung 77.1) wie für den Komplex D zwei Sechsringe mit intramolekularen Wasserstoffbrücken erwarten läßt, ist in der trans-Form (Abbildung 77.2) nur eine derartige Wasserstoffbrücke aus sterischen Gründen möglich, wobei sich noch zusätzlich zwei Chloridliganden räumlich hindern^{*)}. Das trans-Isomere dürfte demnach nicht so stabil wie der entsprechende cis-Komplex sein.

^{*)} Für die nicht an einer H-Brücke beteiligte OH-Gruppe (Abbildung 77.2) ist anzunehmen, daß sie in freier Lösung protoniert ist, der trans-Komplex also zweifach positiv geladen auftritt.

Welchem der beiden Komplexe (F und G) nun die cis-beziehungsweise die trans-Konfiguration zugeordnet werden kann, wird aus folgenden Überlegungen ersichtlich: Durch die Bildung solcher intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen werden die Hydroxokomplexe in "Pseudo-aquokomplexe" übergeführt, gleichzeitig wird ihre Fähigkeit, Acceptor in intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zu sein, herabgesetzt. Deshalb wird auch die Wechselwirkung mit der DEAE-Cellulose geringer sein. Dieser Effekt und die noch geschlossenere Form des cis-Komplexes müssen eine größere Wanderungsgeschwindigkeit auf dem hier benutzten Ionenaustauscher zur Folge haben. - Dem langsamer wandernden Komplex F ist daher die trans- und dem schnelleren G die cis-Konfiguration zuzuordnen^{*)}.

Ebenso plausibel kann erklärt werden, weshalb entgegen den Erwartungen der kleinere einfach negativ geladene 1:3-Komplex C, $[\text{OsCl}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$, langsamer als der größere zweikernige gleich geladene Komplex D wandert: Beim Komplex D ist durch Beteiligung der Hydroxidliganden an intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und die geschlossenere Form die Wechselwirkung mit dem Ionenaustauscher sehr viel geringer als beim monomeren Komplex C.

Über die Spektren der zweikernigen Komplexe ist in dieser Arbeit schon berichtet worden. Das Fehlen des 340 nm-Peaks im Spektrum eines Hydrolyseproduktes wurde als Kri-

*) ELAWADY et al. (El 67) haben bei Aquo-Chloro-Komplexen des Ir(III) und Ir(IV) die Spektren den geometrischen Isomeren nach der Regel zugeordnet, wonach trans-Isomere schneller eluiert werden.

terium für seine Einordnung in die Gruppe der dimeren Komplexe angesehen. Die weitere Betrachtung der Spektren dieser zweikernigen Komplexe macht aber noch einen zusätzlichen Unterschied in der Spektrenform sichtbar: Während bei den Komplexen D, F und G bestenfalls eine schwache Schulter bei ca. 300 nm erkennbar ist (Siehe Abbildung 35.1, 36.2, 36.3), haben die restlichen zweikernigen Komplexe bei dieser Wellenlänge einen ausgeprägten Absorptionspeak. - Auch dieses Phänomen kann auf die unterschiedliche Konfiguration der protonierten beziehungsweise nicht protonierten sauerstoffverbrückten Komplexe zurückgeführt werden: Bei allen Komplexen mit protonierter Sauerstoffbrücke tritt der Peak bei ca. 300 nm allenfalls nur ganz schwach als Schulter auf. - Die Abbildungen 79.1 und 80.1 stellen diesen Sachverhalt nochmals schematisch dar.

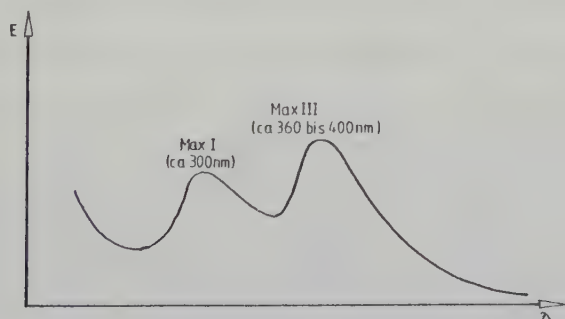


Abbildung 79.1: Spektrenform von Dimeren mit nicht protonierter Sauerstoffbrücke

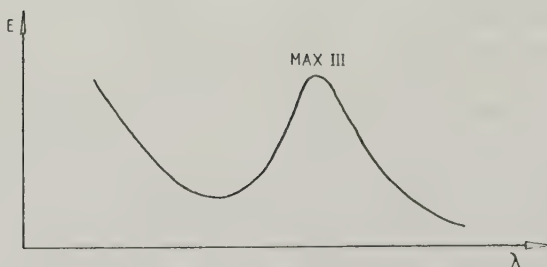


Abbildung 80.1: Spektrenform von Dimeren mit protonierter Sauerstoffbrücke

2.7.5 AUFBAU DER EINKERNIGEN KOMPLEXE

Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in den einkernigen Aquo-Hydroxo-Chloro-Komplexen sind äußerst unwahrscheinlich: Derartige Bindungen könnten bestenfalls zwischen cis-ständigen Hydroxo- beziehungsweise Aquoliganden auftreten. Mit den in Tabelle 74.1 angegebenen Os...O- bzw. O...H-Abständen ergibt sich bei einer oktaedrischen Ligandenanordnung für cis-ständige Hydroxo- bzw. Aquogruppen ein O...O-Abstand von mindestens $3,0 \text{ \AA}^*)$. Bei diesem Abstand sind Wasserstoffbrückenbindungen eigentlich nicht mehr möglich, zumal auch das Brückenwasserstoffatom nicht auf der Verbindungslinie der beiden Sauerstoffatome liegt.

Die Analyse der UV-Spektren dieser einkernigen Komplexe läßt aber trotzdem eine noch weitergehende Interpretation zu: Wie schon beschrieben, zeigen auch fast alle Spektren

*) Eventuelle Verzerrungen des Oktaeders sind dabei allerdings nicht berücksichtigt.

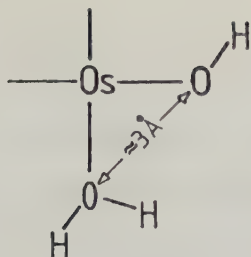


Abbildung 81.1: O...O-Abstand zwischen cis-ständiger Hydroxo- und Aquogruppe bei oktaedrischer Ligandenanordnung

der Monomeren eine Absorptionsbande im Bereich zwischen ca. 360 nm und 390 nm, wobei auffällt, daß das Verhältnis der Extinktionen $E_{\text{ca.340 nm}} : E_{\text{ca. 360 bis 390 nm}}$ bei den einzelnen Komplexen teilweise sehr unterschiedlich ist (Tabelle 81.2).

Tabelle 81.2

Komplex	E	B ₁	B	C
$E_{\text{ca.340 nm}} : E_{\text{ca.360 bis 390 nm}}$	1,07	1,0	$\gg 1$	0,43

Während beim Aquo-Pentachloro-Osmat-Komplex B lediglich eine Asymmetrie des 345 nm - Peaks in Richtung nach größeren Wellenlängen hin zu erkennen ist, zeigt zum Beispiel die Fraktion C neben der starken Absorptionsbande bei 381 nm eine sehr schwache bei 345 nm. In den Komplexen B₁ (vermutlicher 1 : 4 - Komplex) und E (Neutralkomplex) sind die beiden Peaks bei 350 nm bzw. 345 nm und 376 nm bzw. 365 nm ungefähr gleich groß (Tabelle 81.2).

Da die Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 360 nm und 390 nm auf eine gewisse Ähnlichkeit der Struktur zu den zweikernigen Formen hinweist, kann angenommen werden, daß die Monomeren nach Verlassen der Säule Dimere bilden beziehungsweise sich mit solchen ein Gleichgewicht einstellt. Der nach dieser Vorstellung geforderte Dimertyp kann aber kein einfach sauerstoffverbrückter Komplex sein, denn sonst wäre nicht einzusehen, weshalb nicht auch die zweikernigen Komplexe ebenfalls spätestens nach dem Verlassen der Säule analoge Gleichgewichte ausbilden, wobei sie teilweise in Monomere zerfallen. Daß dies sicher nicht der Fall ist, zeigen die Spektren der zweikernigen einfach sauerstoffverbrückten Komplexe: Ihre Lösungen weisen keine für Monomere typische Absorption bei ca. 340 nm auf. - Vielmehr muß ein Dimertyp angenommen werden, der leichter in die monomere Form zerfällt als ein einfach sauerstoffverbrückter Komplex.

Denkbar wären Dimere mit zwei Chlorbrücken, so wie sie beispielsweise für einige Iridiumkomplexe (zum Beispiel $[(H_2O)_2Cl_2Ir \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix} IrCl_4] \}$ (Oo 73) oder auch für den Rhodiumkomplex $[(SnCl_3)_2Rh \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix} Rh(SnCl_3)_2]^{4-}$ (Yo 64) vorgeschlagen werden. Für die monomeren Aquo-Hydroxo-Chloro-Osmat(IV)-Komplexe ist aber die Bildung von Dimeren über zwei Hydroxobrücken (Abbildung 83.1) wahrscheinlicher. (Siehe dazu auch Mu 60, Mi 66, At 67, Gr 67, Ma 69, Co 70, Bo 72). Diese "Diol"-Formen müßten

dabei nach einem S_N -Mechanismus gemäß Abbildung 83.2 gebildet werden, wobei das Sauerstoffatom einer Hydroxidgruppe des monomeren Komplexes I nucleophil am Osmiumkern des Komplexes II angreift und umgekehrt, wahrscheinlich in einem weiteren Schritt, der Komplex II entsprechend mit seiner OH-Gruppe nucleophil den Komplex I angreift. Abgangsgruppe ist jeweils H_2O . Wäre Chlorid Abgangsgruppe, so müßte sich in chloridfreiem Medium das Gleichgewicht weitgehend auf die Seite der dimeren Form verschieben. Daß dies nicht der Fall ist, hat die Interpretation der Spektren ergeben, wonach gerade in chloridfreiem Medium das Maximum bei ca. 340 nm zeigt, daß auch monomere Formen auftreten.

Abbildung 83.1

"Diolform" des Komplexes B_1

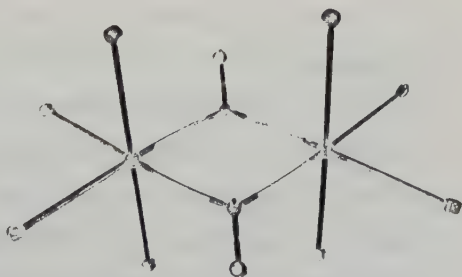
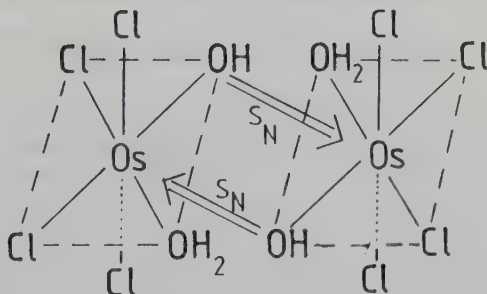


Abbildung 83.2

S_N -Mechanismus bei der Dimerisierung von $[OsCl_4(OH)(H_2O)]^-$



Nach diesem vorgeschlagenen Mechanismus (höchstwahrscheinlich S_N1) für die Dimerisierung muß vorausgesetzt werden, daß im Komplex neben der angreifenden Hydroxidgruppe noch mindestens ein Wasserligand als mögliche Abgangsgruppe vorhanden ist. Darüberhinaus kann vorhergesagt werden, daß die Bildungswahrscheinlichkeit solcher "Diol"-Formen umso größer sein wird, je mehr Hydroxidliganden die monomere Form hat. - Eine zusätzliche Stabilisierung dieser Dimeren über intramolekulare Wasserstoffbrücken ist wegen der großen O...O-Abstände nicht möglich.

Für die monomeren Aquo-Hydroxo-Chloro-Komplexe des Osmiums(IV) ergäbe sich nach dieser Vorstellung im einzelnen:

a) Fraktion B, monomere Form $[\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$

Dieser Komplex besitzt weder eine Hydroxogruppe zur Brückenbildung noch H_2O als Abgangsgruppe. Die Wahrscheinlichkeit, dimere Aggregationen zu bilden, ist äußerst gering, das heißt in Lösung tritt vorwiegend die monomere Form auf. Das Spektrum zeigt auch im wesentlichen nur die für einkernige Komplexe charakteristische Absorption bei 345 nm.

b) Fraktion B₁, monomere Form $\text{cis-} [\text{OsCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^-$

In der monomeren Form ist sowohl eine OH-Gruppe als auch H_2O als Ligand vorhanden. Die "Diol"-Form kann

daher sehr viel besser gebildet werden als beim Aquo-Pentachloro-Komplex B. Die beiden etwa gleich großen Peaks bei 350 nm und 376 nm bestätigen diese Hypothese.

c) Fraktion C, monomere Form $\text{fac}^{*}) - [\text{OsCl}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$

Dieser einfach negativ geladene einkernige Komplex weist neben zwei Hydroxogruppen auch Wasser als Ligand auf. Die Bildungswahrscheinlichkeit der Diolform müßte demnach im Vergleich zu den beiden oben besprochenen Komplexen B und B_1 größer sein. Auch dies wird durch die Analyse des UV-Spektrums bestätigt. Neben dem sehr starken Absorptionsmaximum bei 381 nm tritt eine nur schwache Schulter bei 345 nm auf.

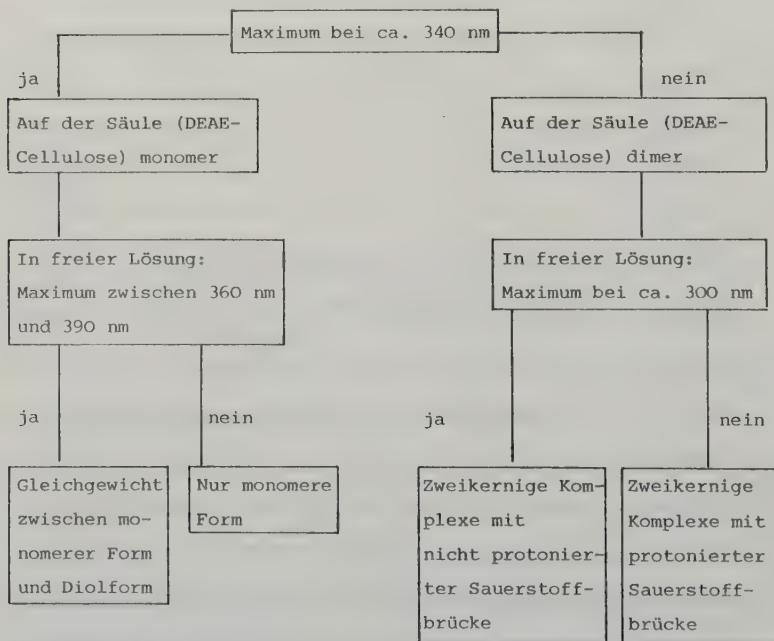
d) Fraktion E, monomere Form $\text{fac} - [\text{OsCl}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Der Neutralkomplex E hat zwar einen Wasserliganden mehr als der Komplex B_1 , entscheidend aber für die Bildung der Diolform und damit für den nucleophilen Angriff ist allein die Anzahl der OH-Gruppen, und hierin unterscheidet sich E von B_1 nicht. Das Spektrum von E müßte also dem von B_1 ähnlich sein. Tatsächlich weist die Fraktion E nahezu die gleichen Extinktionsverhältnisse wie B_1 auf (Tabelle 81.2), wodurch die oben aufgestellte Hypothese nochmals ihre Bestätigung findet.

*) Wegen des trans-Effekts $\text{Cl} > \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix}$

Das Fließdiagramm der Abbildung 86.1 gibt zusammenfassend an, wie aus den Spektren auf wesentliche Strukturmerkmale eines Aquo-Hydroxo-Chloro-Osmat(IV)-Komplexes geschlossen werden kann.

Abbildung 86.1



2.8 ABSCHLIESSENDE BEMERKUNGEN

Durch diese Untersuchungen konnte nicht geklärt werden, weshalb bei den Hydrolyseversuchen die zweikernigen langsam wandernden Komplexe $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ und $[\text{Os}_2\text{OCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, die eine nicht protonierte Sauerstoffbrücke haben, praktisch nicht zu finden waren. Bei einigen Trennungen konnte allerdings im Chromatogramm ein Peak zwischen den Fraktionen A und B (Abbildung 27.1) beobachtet werden, der möglicherweise doch dem 1 : 4-Dimerkomplex entsprechen könnte. Ebenso wurde nur gelegentlich (Abbildung 27.1) der entsprechende 1 : 3-Komplex $[\text{Os}_2\text{OCl}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ unter den Hydrolyseprodukten nachgewiesen.

Einen gewissen Hinweis zur Beantwortung dieser Frage geben die Trennversuche des Produktgemisches aus der OsO_4 -Reduktion. Dort zeigte sich nämlich, daß der $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ -Fraktion außer OsCl_6^{2-} noch zwei weitere extrem langsam wandernde violett bis blau gefärbte Fraktionen folgten, die im Verlauf der Trennung sehr rasch zu einem schwarzen Feststoff, vermutlich $\text{OsO}_2 \cdot \text{aq}$, zerfielen. Bei diesen Fraktionen dürfte es sich wohl um mindestens dreikernige Formen handeln. Sie konnten selbst bei sehr kleinen Säulenlängen noch nicht isoliert werden. Gerade der Zerfall dieser beiden Komplexe legt die Vermutung nahe, daß die zweikernigen Komplexe mit nicht protonierter Sauerstoffbrücke in der Hydrolysemischung zwar auch in geringen Mengen vorhanden sind, aber infolge der Wechsel-

wirkung mit dem Anionenaustauscher entweder in Monomere zerfallen, die dann in den "Untergrund" gehen, oder aber ganz abhydrolysieren *). Die schnell wandernden Dimeren D, F und G hingegen würden wegen der kurzen Durchlaufzeit oder aber wegen der größeren Stabilität durch Bildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen grundsätzlich weniger schnell zerfallen.

Analoge Überlegungen lassen sich auch auf die Mischung übertragen, die bei der OsO_4 -Reduktion entstand. Nur ist hier anzunehmen, daß die fraglichen zweikernigen Komplexe durch das veränderte Darstellungsverfahren in größeren Mengen vorhanden sind und daher trotz teilweisen Zerfalls ein gewisser Anteil auch nach der Trennung noch übrig bleibt, also im Eluat nachgewiesen werden kann. - Es ist aber auch nicht auszuschließen, daß solche Dimere unter Hydrolysebedingungen überhaupt nicht entstehen. Der Einsatz kurzer Säulen bei der Trennung der Hydrolysegemische kann dieses Problem nicht lösen, denn bei kleinen Säulenlängen ist, wie die Versuche mit den Produkten aus der OsO_4 -Reduktion gezeigt haben, der Trenneffekt gerade zwischen diesen Komplexen nicht ausreichend.

*) Nach JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA et al. (Je 66) soll die nichtprotonierte Sauerstoffbrücke ziemlich schwach sein.

3. UNTERSUCHUNGEN DER HYDROLYSEPRODUKTE DES K_2OSBr_6

Hydrolyseprodukte von Hexabromometallaten der vierwertigen Platinmetalle und des Rheniums und Technetiums sind zu einem noch geringeren Teil als die der analogen Chloro-Verbindungen untersucht worden: Während über kinetische Untersuchungen des K_2ReBr_6 (Bu 73) nur eine recht oberflächliche Veröffentlichung vorliegt, ist für das Hexabromo- (und Hexachloro-) Technetat(IV) der erste Hydrolyseschritt gründlich untersucht worden (Ka 76). So werden für die Reaktion $TcBr_6^{2-} + H_2O \rightleftharpoons [Tc(OH_2)Br_5]^- + Br^-$ die kinetischen Parameter und die Gleichgewichtskonstante angegeben. Desweiteren konnte durch Trennung an DEAE-Cellulose der Pentabromokomplex isoliert und durch das UV-Spektrum charakterisiert werden. Weitere Hydrolyseprodukte des $TcBr_6^{2-}$ wurden allerdings nicht gefunden. Auch über Aquo-Bromo-Platinat(IV)-Komplexe ist berichtet worden (El 71), wobei die beiden Komplexe $[PtBr_4(H_2O)_2]$ und $[PtBr_5(H_2O)]^-$ näher beschrieben werden.

Über Aquo- beziehungsweise Hydroxo-Bromo-Osmat(IV)-Komplexe ist nur wenig bekannt. Während KRAUSS und WILKEN (Kr 24) vermerken, daß ihnen die Darstellung der Verbindung $OsBr_3(OH)$ im Gegensatz zur entsprechenden Chloro-Verbindung nicht gelang, berichten sie andererseits von der Herstellung des Methylammonium-Hydroxo-Pentabromo-Osmat(IV)-Komplexes, $(CH_3NH_3)_2[OsBr_5(OH)]$. Aus heutiger Sicht sind diese Ergebnisse aber zu wenig abgesichert.

PREETZ und SCHÄTZEL (Pr 76) hingegen haben zweifelsfrei den durch Hydrolyse von K_2OsBr_6 dargestellten Komplex $[OsBr_5(H_2O)]^-$ nachgewiesen und wie im Chlorosystem das Protolysegleichgewicht zwischen Aquo- und Hydroxokomplex durch Messung der Absorptionsspektren in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Weiterhin wurde von PREETZ und PFEIFER (Pr 70b) gezeigt, daß bei der Umsetzung von $(Os(NH_3)_6)OsBr_6$ mit konz. HBr ein- und mehrkernige Komplexe des Osmiums in größerer Zahl entstehen. Zwei dieser Komplexe werden mit $[Os_5(NH_2)_8Br_{14}]^{2-}$ und $[Os_2(NH_2)_2Br_8]^{2-}$ angegeben. TEBBE und v. SCHNERING (Te 73) geben für den zweikernigen Komplex $[Os_2OBr_{10}]^{4-}$ die gleiche Struktur wie für den analogen Chlorokomplex mit einer linearen Os-O-Os-Brücke (He 66) an.

3.1 HYDROLYSE UND TRENNUNG DER SUBSTANZEN

Entsprechend wie im Chlorosystem wurden ca. 0,1-molare Lösungen von K_2OsBr_6 in Schwefelsäure hergestellt und im geschlossenen Gefäß eine bestimmte Zeit lang erwärmt. Das dabei entstandene Produktgemisch wurde dann gemäß dem in 2.1.1 beschriebenen Verfahren säulenchromatographisch getrennt. Hierbei fiel auf, daß einzelne Fraktionen sehr intensiv gefärbt waren, also auf der Säule mit bloßem Auge erkannt werden konnten.

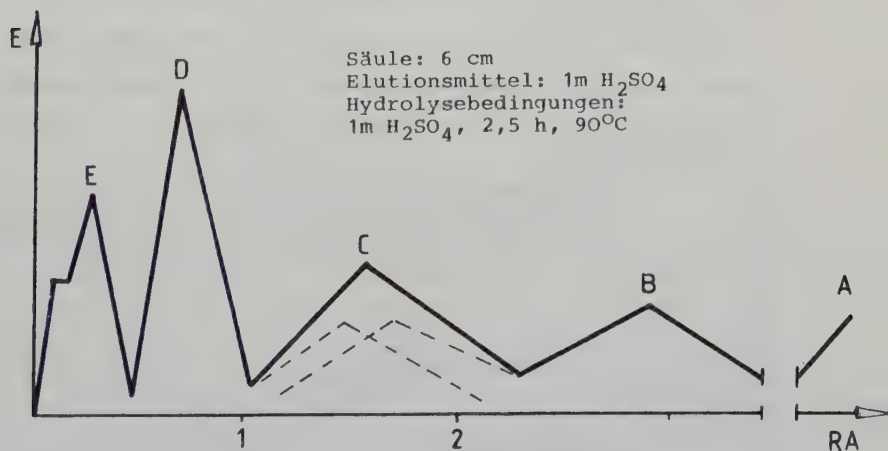
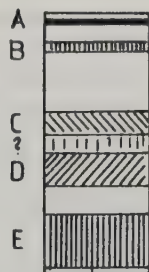
Eine 2,5 Stunden bei 90°C hydrolysierte Lösung von K_2OsBr_6 in 1-molarer Schwefelsäure ließ beispielsweise bei einer Trennung auf einer Säule von 6 cm Länge eine Aufspaltung in mindestens 5 Fraktionen (A bis E)^{*)} erkennen. (Abbildung 91.1). Das Chromatogramm der Abbildung 91.2, das gleichzeitig bei vier verschiedenen Wellenlängen (413 nm, 428 nm, 445 nm und 500 nm) aufgezeichnet wurde, bestätigt diese Beobachtung durch 5 klar getrennte Peaks. Vor E ist allerdings noch eine weitere Fraktion X (Schulter) zu vermuten.

Abbildung 91.1

Aufspaltung eines Hydrolysegemisches von K_2OsBr_6 in 1m H_2SO_4 auf der Säule

Abbildung 91.2

Schematische Darstellung des entsprechenden Chromatogramms



^{*)} Mit bloßem Auge hätte man allerdings zwischen C und D eine weitere Fraktion C vermuten können. Möglicherweise ist der Peak von C in Abb.91.2 durch Überlagerung zweier Peaks (gestrichelte Linien) entstanden.

Weitere Vorversuche ergaben, daß wie im Chlorosystem der Anteil der Folgeprodukte bei der Hydrolyse zunahm, wenn die Molarität des Lösungsmittels (Schwefelsäure) herabgesetzt oder/und die Temperatur oder/und die Hydrolysedauer erhöht wurden. Der Hexabromoosmat(IV)-Komplex war dabei gegen Hydrolyse sehr viel weniger inert als der analoge Chlorokomplex, was sich in kürzeren Hydrolysiszeiten beziehungsweise niedrigeren Temperaturen zeigte. Selbst bei Zimmertemperatur entstanden meßbare Mengen an Hydrolyseprodukten des K_2OsBr_6 .

In den Chromatogrammen der Abbildungen 92.1 und 93.1 wurden die Peaks der einzelnen Fraktionen bei dem für die entsprechende Fraktion stärksten Maximum aufgezeichnet. Damit war es möglich, die relativen Mengenteile der Einzelfraktion an der Gesamtmischung abzuschätzen, indem die jeweilige Gesamtabsorption aus der Fläche der Peaks und den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten bestimmt wurde (siehe Anhang, Seite 167).

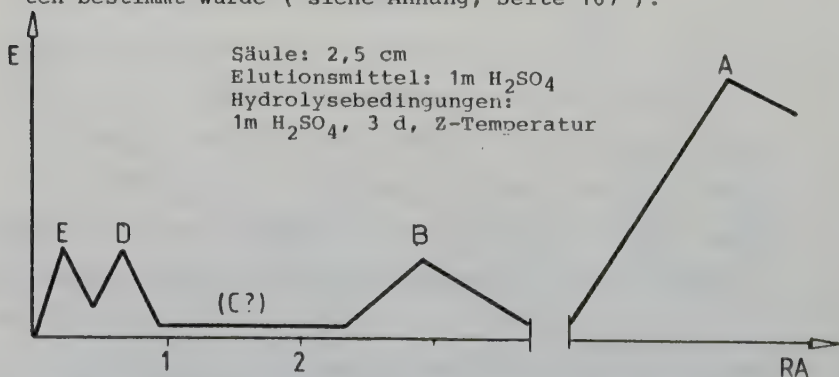


Abbildung 92.1: Chromatogramm zur Abschätzung der relativen Mengenteile der einzelnen Fraktionen

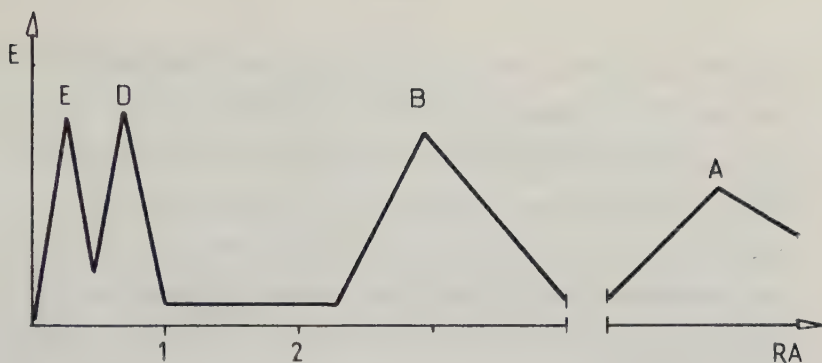


Abbildung 93.1: Chromatogramm wie in 92.1, nur mit einer 13 d bei Zimmertemperatur gealterten Lösung

Wie aus Tabelle 93.2 entnommen werden kann, verschieben sich die Mengenanteile im Laufe der Zeit zugunsten der Folgeprodukte. Die Gesamtmenge der Produkte in Lösung nimmt aber ebenfalls ab, wie die Änderung der Gesamtabsorptionsintensität zeigt. Es entsteht festes $\text{OsO}_2 \cdot \text{aq}$.

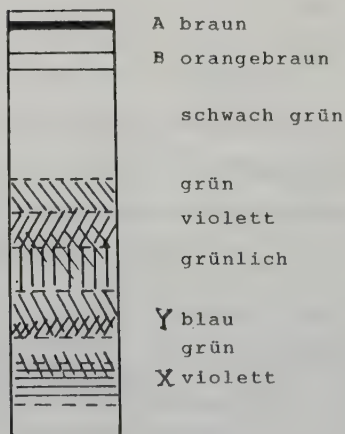
Tabelle 93.2

K_2OsBr_6 in 1m H_2SO_4	Anteil in %					Gesamtabsorptionsintensität
Hydrolysedauer	$\text{A}(\text{OsBr}_6^{2-})$	B	C	D	E	
3 d bei Z-Temperatur	83	16	-	0,5	0,5	813
13d bei Z-Temperatur	40	55	-	2,5	2,5	671

Weiterhin fiel bei den Untersuchungen auf, daß auch die Art der Hydrolyseprodukte sehr viel stärker als im Chlorosystem von der Molarität des Lösungsmittels (Schwefelsäure) abhing. Wurde beispielsweise in 0,03-molarer Schwefelsäure einige Stunden bei 60°C erwärmt und dann das Produktgemisch mit 1-molarer Schwefelsäure eluiert, so traten noch weitere teils grünlich, teils violett bzw. blau gefärbte Fraktionen in so unübersichtlicher Weise auf, daß eine klare Trennung mit den zur Verfügung stehenden Trennmethoden schlecht erreichbar schien und deshalb eine genauere Charakterisierung dieses Gemisches in diesem Rahmen nicht versucht wurde *).

Abbildung 94.1

Skizze eines inneren Chromatogramms bei einer Trennung eines in 0,03m H_2SO_4 entstandenen Hydrolysegemisches



Lösungen in 0,3-molarer Schwefelsäure, die zwei Stunden lang bei ca. 80°C hydrolysiert und anschließend mit 1-molarer Schwefelsäure eluiert wurden, enthielten hingegen

*) Es konnte deshalb auch nicht geklärt werden, ob die Formen C, D und E im Hydrolysegemisch enthalten waren.

Überraschenderweise außer den Fraktionen A und B nur eine weitere violett gefärbte Fraktion X, die annähernd so schnell wie die Front wanderte (Abbildung 95.1).

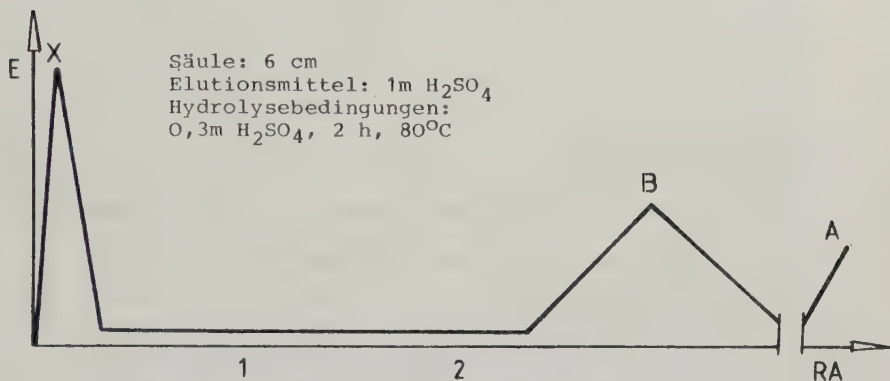


Abbildung 95.1: Chromatogramm eines Hydrolysegemisches, das durch Hydrolyse in 0,3m H₂SO₄ entstanden ist.

Auffallend war bei den Trennungen aller Gemische, daß vor allem von der Fraktion A (OsBr₆²⁻) aus eine sich stetig nachbildende violett gefärbte Substanz fortlaufend wegwanderte. Sie war in keinem der Chromatogramme nachzuweisen, da die Konzentration offensichtlich zu gering war beziehungsweise diese Substanz im "Untergrund" verschwand.

3.2 ISOLIERUNG DER EINZELNEN HYDROLYSEPRODUKTE

Da die Bromokomplexe auf der Säule sehr viel langsamer als die entsprechenden Chlorokomplexe wanderten (z.B. relative Retention $RR(\text{OsBr}_6^{2-}) / RR(\text{OsCl}_6^{2-}) = 3,5 \pm 0,2$ (Ma 77) *)), mußten die langsameren Fraktionen A und B an kürzeren Säulen (1 bis 3 cm) mit 1-bis 3-molarer Schwefelsäure eluiert werden, damit sie in noch brauchbarer Konzentration und in vertretbarem Zeitaufwand isoliert werden konnten.

Die schnell wandernden Fraktionen hingegen konnten nur auf Säulen von 6 bis 10 cm Länge gut voneinander getrennt werden. Nach deren Isolierung wurden die noch auf der Säule zurückgebliebenen langsameren Fraktionen verworfen, indem die Säule neu gepackt wurde.

Die Bedingungen, unter denen die einzelnen Formen isoliert werden können, sind in Tabelle 97.1 aufgelistet.

*) BARKA und PREETZ (Ba 77) geben für Trennungen auf DEAE-Cellulose (bei 0°C und 0,5 bis 2 at Überdruck) an, daß OsCl_6^{2-} doppelt so schnell wie OsBr_6^{2-} auf der Säule wandert.

Tabelle 97.1

Fraktion	Hydrolysebedingungen	Säulenlänge in cm (Durch- messer 2 cm)	Molarität der H_2SO_4	Farbe
A (OsBr_6^{2-})	in allen Gemischen vorhanden	ca. 1	1 bis 3m	braun
B	3m H_2SO_4 , 1h, 90°C	2 bis 3	1 bis 3m	orange- braun
C	1m H_2SO_4 , 2,5h, 80°C	3 bis 6	1m	grün
D	1m H_2SO_4 , 22h, 60°C	> 7	1m	grün
E	1m H_2SO_4 , 24h, 70- 90°C	> 7	1m	grün
X	0,3m H_2SO_4 , 2h, 80°C oder	4 bis 7	1m	violett
	0,03m H_2SO_4 , 2h, 50°C	15		
Y	0,03m H_2SO_4 , 2h, 50°C	15	1m	blau

Während C in den meisten Hydrolysaten nur in geringen Mengen vorhanden war, trat die Fraktion D bei fast allen Hydrolysebedingungen auf. Y wurde aus dem Produktgemisch, das durch Hydrolyse von K_2OsBr_6 in 0,03m H_2SO_4 entstanden war (siehe Seite 94) als zweitschnellste Fraktion hinter X nur in so geringer Menge isoliert, daß gerade noch ein UV-Spektrum aufgenommen werden konnte.

- Das bei der Hydrolyse des $OsBr_6^{2-}$ entstandene freie Bromid wurde sowohl in der Fraktion E als auch in X mit n/100 $AgNO_3$ nachgewiesen.

3.3 CHARAKTERISIERUNG DER EINZELPRODUKTE

3.3.1 BESTIMMUNG DES MOLVERHÄLTNISSSES VON OSMIUM ZU BROM IN DEN HYDROLYSEPRODUKTEN

Osmiumbestimmung

Der Osmiumanteil wurde spektralphotometrisch bestimmt, indem die Hydrolyseprodukte durch Kochen mit konz. HBr wieder in den Hexabromokomplex umgewandelt wurden. Wie $OsCl_6^{2-}$ im Chlorosystem diente jetzt die isolierte Fraktion A, also $OsBr_6^{2-}$, als Testsubstanz für dieses Analyseverfahren. Die Analyse erfolgte nach der auf Seite 29 angegebenen Weise.

Brombestimmung

Zur Bromanalyse wurde wie im Chlorosystem verfahren. Allerdings reichte eine kürzere Kochzeit der mit NaOH alkalisch gemachten Lösung zur Zerstörung der Komplexe aus (siehe Anhang S. 170).

Vor der Bestimmung des komplex gebundenen Bromids in der Fraktion E, mußte das zusätzlich vorhandene freie Bromid entfernt werden. Versuche, zur Ausfällung mit frisch erzeugtem AgCl (Umwandlung in AgBr) erschienen als zu unsicher. Das freie Bromid von E dadurch abzutrennen, daß statt mit 1-molarer mit beispielsweise 0,1-molarer Schwefelsäure eluiert wurde, wodurch die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten von Bromid und dem Komplex E geändert werden, war genau so fraglich, weil in 0,1-molarer Säure ein Fortschreiten der Hydrolyse nicht ausgeschlossen werden konnte. (Siehe Seite 94).

Schließlich wurde die Fraktion E bromidfrei erhalten, indem hinter die mit DEAE-Cellulose gefüllte Säule eine weitere mit dem Anionenaustauschermaterial "Amberlite" geschaltet wurde. Zunächst wurde an schwach basischem Amberlite (Typ CG-4BI) getrennt. Hierbei trat aber im Chromatogramm nur eine stark verbreiterte Bande auf (Abbildung 100.1). An stark basischem Amberlite (Typ CG 400) dagegen wurde ein scharfer Peak $\bar{E}$ beobachtet (Abbildung 101.1). Hinter diesem war ein weiterer äußerst

schwacher zu erkennen, dessen Menge für zusätzliche Untersuchungen allerdings viel zu gering war. Die E nachfolgende olivgrüne Fraktion D schien auf Amberlite allenfalls sehr langsam zu wandern. Dabei war selbst mit bloßem Auge zu beobachten, wie von D aus ständig eine hellgrüne Substanz abwanderte. Von diesen abhydrolysierten Produkten dürfte der hohe Untergrund stammen, der im Chromatogramm der Abbildung 101.1 auftritt.

Das UV-Spektrum von $\bar{E}$ stimmt mit dem der Fraktion E (Abbildung 105.1) überein. Da in $\bar{E}$ bzw. E jetzt die von der Trennung am Amberlite stammenden Chloridgegenionen vorhanden waren, mußte in der anschließenden Analyse Bromid neben Chlorid bestimmt werden*).

(Genaue Versuchsbeschreibung siehe Anhang S. 155).

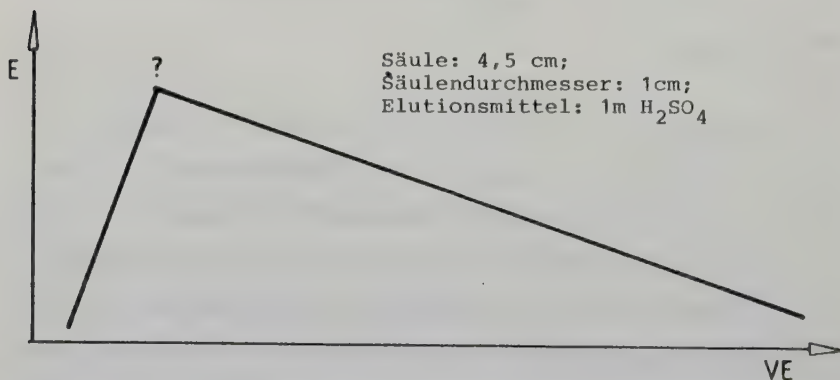


Abbildung 100.1: Chromatogramm des Durchlaufs der Fraktion E auf schwach basischem Amberlite

*) X wurde ganz analog vom freien Bromid abgetrennt und entsprechend analysiert.

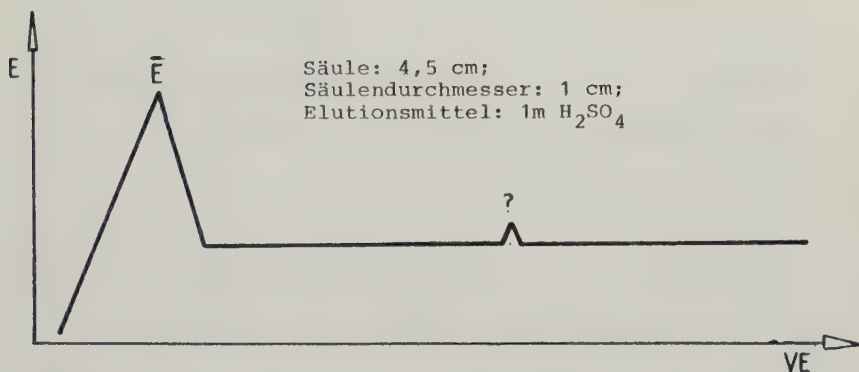


Abbildung 101.1: Chromatogramm des Durchlaufs von E auf stark basischem Amberlite

3.3.2 ERGEBNISSE

Die Analysen der einzelnen Folgeprodukte der Hydrolyse des Hexabromoosmats führten mit guter Reproduzierbarkeit zu folgendem Ergebnis:

Tabelle 101.2

Fraktion	A	B	C	$\bar{C}$ *)	D	E	X
Os : Br - Verhältnis	1:6	1:5	1:4	1:3,46	1:3	1:2	1:1

*) Siehe Fußnote Seite 91

Eine nennenswerte Abweichung von den ganzzahligen Verhältnissen wurde lediglich für die "Fraktion" $\bar{C}$ gefunden, die vermutlich aus einer Mischung des 1 : 3-Komplexes D mit dem 1 : 4-Komplex C besteht. $\bar{C}$ wird bei den weiteren Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt.

3.3.3 DISKUSSION DER UV-SPEKTREN DER HYDROLYSEPRODUKTE

Von den einzelnen Hydrolyseprodukten wurden UV-Spektren im Bereich zwischen ca. 300 nm und 600 nm aufgenommen und die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten bestimmt.

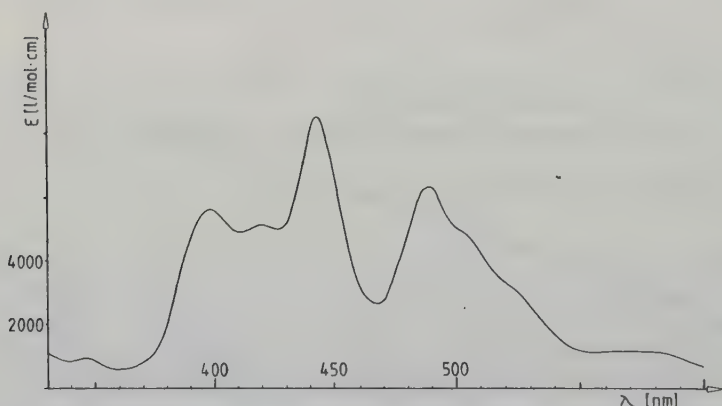


Abbildung 102.1: UV-Spektrum der Fraktion A (OsBr_6^{2-})

Die Fraktion A zeigt das bekannte Spektrum des Hexabromoosmats(IV) mit den vier Maxima bei 399 nm, 420 nm, 444 nm und 489 nm (Abbildung 102.1).

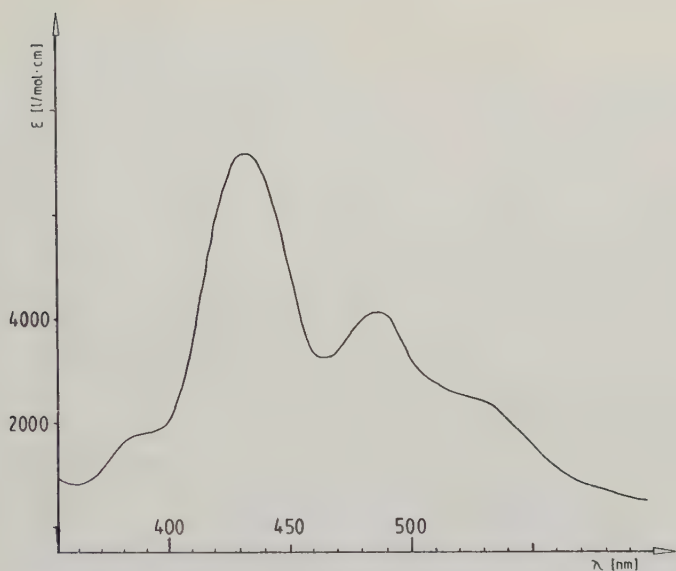


Abbildung 103.1: UV-Spektrum der Fraktion B ($[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$)

In der Abbildung 103.1 ist das ebenfalls bekannte Spektrum (Pr 76) des 1 : 5-Komplexes $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ dargestellt. Das Maximum der stärksten Absorptionsbande liegt bei 432 nm, weitere findet man bei 385 nm (Schulter), 485 nm und 528 nm (Schulter).

Die übrigen Fraktionen zeigen im Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 600 nm nur eine breite Bande mit einem Absorptionsmaximum. Die Maxima liegen für die Fraktion C bei 428 nm (Abbildung 104.1), für D bei 420 nm (Abbildung 104.2) und für E bei 412 nm (Abbildung 105.1).

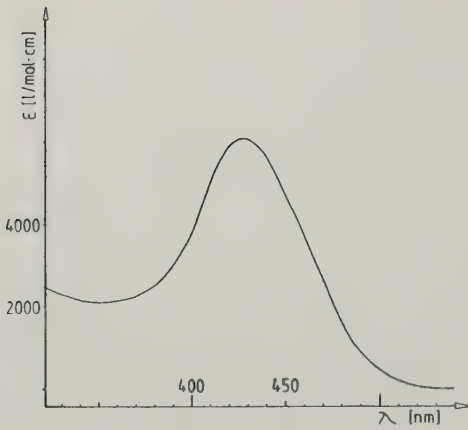


Abbildung 104.1
UV-Spektrum der
Fraktion C

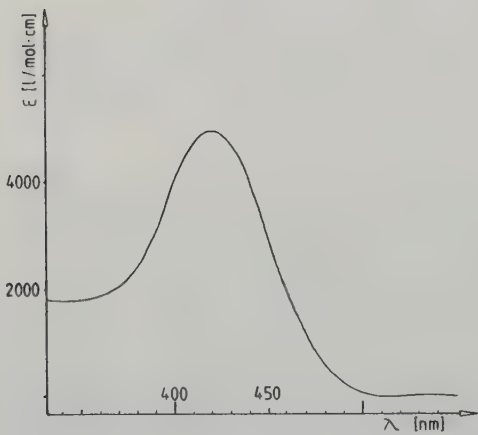


Abbildung 104.2
UV-Spektrum der
Fraktion D

Das Fehlen von Schultern und die Symmetrie der Absorptionsbanden von C, D und E sprechen für die Reinheit dieser Fraktionen.

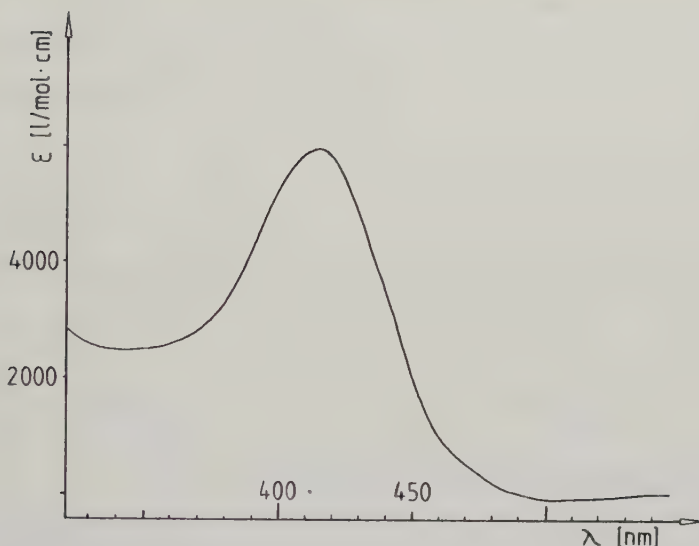


Abbildung 105.1: UV-Spektrum der Fraktion E

Die rasch wandernde violette Fraktion X weist zwei Maxima auf, und zwar bei 409 nm und 498 nm (Abbildung 106.1). - Die bei der Hydrolyse in 0,03-molarer Schwefelsäure auftretende ebenfalls violette Fraktion stimmt im Spektrum mit X überein. Die hierbei gleichzeitig isolierte blaue Fraktion Y, die etwas langsamer als X wandert (siehe Abbildung 94.1), hat nur ein Maximum bei 515 nm (Abbildung 106.2).

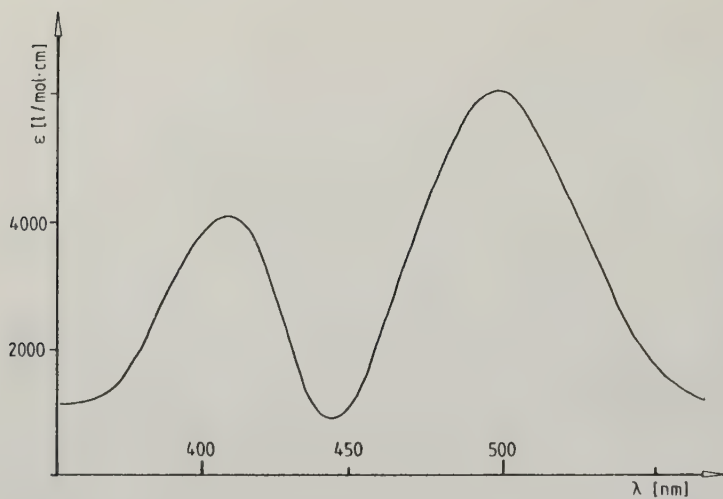


Abbildung 106.1: UV-Spektrum der Fraktion X

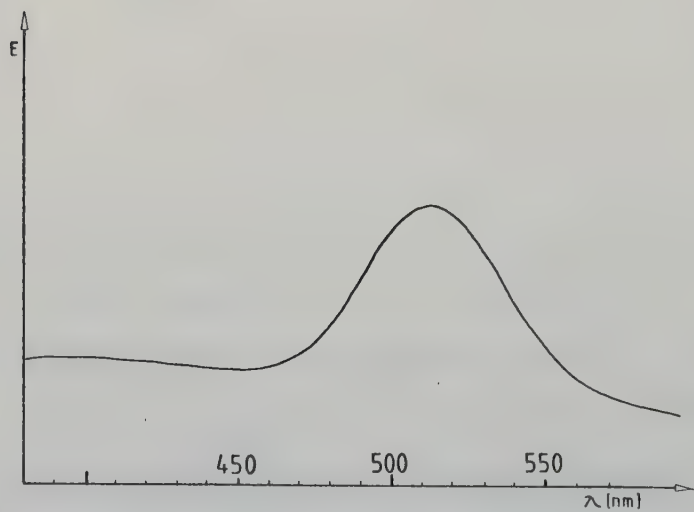


Abbildung 106.2: UV-Spektrum der Fraktion Y

In Tabelle 107.1 sind die Wellenlängen, die Wellenzahlen und die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten für die gefundenen Hydrolyseprodukte des Hexabromoosmats(IV) zusammengestellt:

Tabelle 107.1

Fraktion	Absorptionsmaxima*) und (Schultern)		
	Wellenlänge in nm	Wellenzahlen in cm^{-1}	Mol.dek-Extinktionskoeff. in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
A	399	25062	5600
	420	23809	5100
	<u>444</u>	22522	8500
	489	20449	6350
B	385	25974	1800
	<u>432</u>	23148	7200
	485	20618	4200
	(528)	(18939)	
C	428	23364	6050
D	420	23809	4950
E	412	24271	6000
X	409	24449	4100
	<u>498</u>	20080	6100
Y	515	19417	-

*)
Das stärkste Maximum ist jeweils unterstrichen

Obwohl es sich bei den UV-Spektren in der Regel um charge-transfer-Banden handelt (Co 70), scheint die Verschiebung der Wellenlänge bzw. der Wellenzahl der stärksten Maxima von 444 nm (22522 cm^{-1}) des Komplexes A über 432 nm (23148 cm^{-1}) von B, 428 nm (23364 cm^{-1}) von C, 420 nm (23809 cm^{-1}) von D nach 412 nm (24271 cm^{-1}) von E und eventuell noch nach 409 nm (24449 cm^{-1}) von X durch den sukzessiven Ersatz von Bromid durch Wasser beziehungsweise Hydroxid bewirkt zu werden, was mit dem Modell von Ligandenfeldübergängen gedeutet werden könnte.

3.3.4 BESTIMMUNG DER KOMPLEXLADUNG

Die Hydrolyseprodukte des Hexabromoosmats sind sehr intensiv gefärbt und auch noch in kleinen Mengen mit bloßem Auge wahrnehmbar. Dadurch boten sich zwei Untersuchungsmöglichkeiten an, die Auskunft über die Komplexladungen geben konnten:

- a) Die Bestimmung der Abhängigkeit des Logarithmus der relativen Retention vom Logarithmus der Konzentration des Elutionsmittels (Schwefelsäure) nach MARTIN (Ma 77) und
- b) die Bestimmung des Wanderungsverhaltens bei ionophoretischen Trennungen.

Zu a): MARTIN hat, wie für das Chlorosystem schon beschrieben, die Hydrolyseprodukte des OsBr_6^{2-} an DEAE-Cellulose bei verschiedenen Molaritäten der Schwefelsäure getrennt und für den Bereich zwischen 0,1- und 3-molarer Schwefelsäure den Logarithmus der relativen Retention gegen den Logarithmus der Molarität der Schwefelsäure in einem Diagramm aufgetragen (Abbildung 109.1). Als Bezugssystem wurde die Fraktion B gewählt.

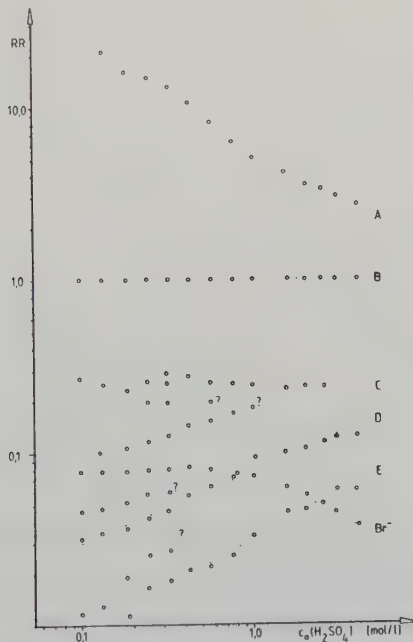


Abbildung 109.1: Diagramm zur Bestimmung der Komplexbildung: $\log \text{RR}(\text{Xi})$ als Funktion von $\log c_0(\text{H}_2\text{SO}_4)^*)$

*) Die Meßpunkte sind von MARTIN übernommen worden (Ma 77).

Die Meßwerte für das Hexabromoosmat konnten wegen der kleinen Wanderungsgeschwindigkeit nur an kürzeren Säulen erhalten werden. Eine Interpretation des Diagramms der Abbildung 109.1 wird von MARTIN versucht. An dieser Stelle soll deshalb nur kurz erwähnt werden, daß bei kleineren Säuremolaritäten (kleiner als ca. 1-molar) Kurven von Fraktionen auftreten, die nach größeren Molaritäten hin (größer als ca. 1-molar) keine Fortsetzung finden. Eine Erklärung hierfür ist noch nicht möglich, da diese Fraktionen bisher nicht näher untersucht wurden. Denkbar wäre, daß bei Trennung mit Schwefelsäure höherer Molarität einige Fraktionen im Chromatogramm nicht mehr als getrennte Peaks erscheinen. Wahrscheinlicher ist aber, auch nach PREETZ und SCHÄTZEL (Pr 70), daß in Schwefelsäure niedrigerer Molarität, also bei größerem pH-Wert, vermutlich Aquo-Hydroxo-Formen nebeneinander existieren, wobei sich mit zunehmender Protonenkonzentration das Gleichgewicht auf die Seite der Aquo-Komplexe verschiebt, auf der Säule also mit steigender Molarität der Schwefelsäure immer weniger Fraktionen zu beobachten sind.

Wie aus dem Diagramm weiter zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Neigungen der Geraden von A (OsBr_6^{2-}) und B ($[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$). Da weiterhin Br^- und die Fraktion B im Bereich zwischen 0,1 und 1 m H_2SO_4

die gleiche Steigung haben^{*)}, kann auf die gleiche Ladung dieser beiden Ionen geschlossen werden, was auch mit den Ergebnissen von PREETZ et al. (Pr 76) übereinstimmt.

Für die Fraktion C muß man wegen des zu B nahezu parallelen Kurvenverlaufs ebenfalls eine einfach negative Ladung annehmen. - Der Komplex D ist dann neutral. - Die Steigung von E läßt keinen eindeutigen Schluß auf die Ladung zu. E könnte danach neutral oder positiv geladen sein. Da aber E im Vergleich zum neutralen Komplex D und zu den übrigen negativ geladenen Komplexen auf Amberlite ein gänzlich anderes Wanderungsverhalten zeigt (siehe Seite 99), ist anzunehmen, daß E positiv geladen ist. - Der violette Komplex X wurde im Diagramm nicht erfaßt. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß auch diese Form wegen der großen Wanderungsgeschwindigkeit und dem Verhalten auf Amberlite ebenfalls eine positive Ladung zugeordnet werden kann.

Zu b): Weil alle Hydrolyseprodukte des OsBr_6^{2-} intensiv gefärbt und deshalb selbst in kleinen Mengen direkt sichtbar sind, wurde auch ionophoretisch gearbeitet: Werden die Bromidliganden im OsBr_6^{2-} sukzessive durch Wasserliganden ersetzt, so entstehen zunächst einfach negative, dann neutrale und schließlich positiv geladene Komplexe. Die Änderung der Ladung

^{*)} Bei größeren Säuremolaritäten können sich nach MARTIN (Ma 77) die relativen Steigungen ändern.

beeinflusst die Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld und gegebenenfalls auch die Wanderungsrichtung. Bei Substitution von Bromid durch Hydroxidliganden bleibt zwar die Komplexladung erhalten, doch ist wegen der besseren Assoziationsmöglichkeiten mit den Lösungsmittelmolekülen eine Verlangsamung zu erwarten. Ein ähnlicher Effekt tritt natürlich auch bei Wasserliganden auf.

Ionophoretisch getrennt wurde nach dem von MÜLLER (Mü 64) näher beschriebenen Verfahren. Wichtig war vor allem eine gute Kühlung, denn bei etwas stärkerer Erwärmung trat eine vollständige Hydrolyse der Folgeprodukte zu schwarzem $\text{OsO}_2 \cdot \text{aq}$ auf dem Streifen ein. Um auch positiv geladene Hydrolyseprodukte aufzufinden, wurde der Startpunkt in die Mitte des Streifens gelegt. Die Dauer der Elektrophorese betrug 1,5 bis 2 Stunden. Als Elektrolyt wurde 0,02-molare Schwefelsäure verwendet. Das Hydrolysegemisch mußte in größerer Konzentration am Startpunkt aufgetragen werden, damit nach der Trennung die einzelnen Produkte in noch erkennbarer Menge vorhanden waren.

Bei der ionophoretischen Trennung eines Hydrolysegemisches, das durch 4 Tage langes Erwärmen einer Lösung von K_2OsBr_6 in 1 m H_2SO_4 bei 55°C entstand, fand man nach einer Trenndauer von 1,5 Stunden fünf sichtbare Fraktionen (Abbildung 113.1). Neben der

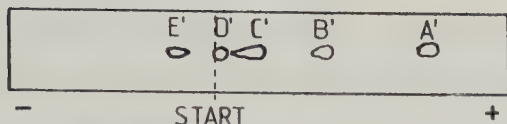


Abbildung 113.1: Ionophoretische Trennung

am raschesten zur Anode hin wandernden Fraktion A' tritt eine etwa halb so schnell laufende orangebraun gefärbte Fraktion B' auf. Dieser folgt eine gelbgrüne Fraktion C'. Während die ersten drei Fraktionsflecke eine längliche Form mit einer Art Schweif nach hinten (zum Startpunkt hin) zeigen, ist die nahezu am Start verbliebene olivgrüne Fraktion D' kreisrund geblieben. - Besonders auffallend ist die Schweifbildung von C', die bis zum Fleck von D' reicht. - Links vom Startpunkt, also in Richtung Kathode, ist deutlich der Fleck einer hellgrünen Fraktion E' erkennbar.

Überraschend ist, daß bei diesem Trennverfahren selbst mit 0,02-molarer Schwefelsäure als Elektrolyt nicht ebenso viele Fraktionen wie bei der Säulenchromatographie mit beispielsweise 0,1-molarer Schwefelsäure als Elutionsmittel (siehe Abbildung 109.1) aufzutreten. Dies könnte mit der von PREETZ und SCHÄTZEL (Pr 76) festgestellten gemeinsamen "Bruttogeswindigkeit" von Hydroxo- und Aquoform des jeweiligen Komplexes zusammenhängen, oder damit, daß gewisse

Hydroxoformen unter ionophoretischen Bedingungen einfach nicht existieren können. Auf dieses Problem wird in Kapitel 3.4.3 noch näher eingegangen.

Die Fraktion A' wurde durch einen parallelen Trennversuch mit einer frischen Lösung von K_2OsBr_6 in 1-molarer Schwefelsäure als $OsBr_6^{2-}$ -Komplex identifiziert. In Tabelle 114.1 sind die R_E -Werte für die übrigen Hydrolyseprodukte mit der Normierung $R_E(A') = 1$ angegeben. Zu ihrer Bestimmung wurde jeweils ungefähr die Mitte der Substanzflecke genommen.

Tabelle 114.1

Retentionswerte R_E einer ionophoretischen Trennung von Hydrolyseprodukten des $OsBr_6^{2-}$

Fraktion	A'	B'	C'	D'	E'
Retention R_E	+ 1,0	+ 0,5	+ 0,2	+ 0,02	- 0,2

MÜLLER (Mü 64) fand bei Vorversuchen ebenfalls, daß Lösungen von neutronenaktivierten K_2OsBr_6 -Kristallen in 0,02-molarer Schwefelsäure auf dem Ionophoresestreifen außer dem Hexabromoosmat-Peak (Normierung $R_E(OsBr_6^{2-}) = 1$) noch weitere Peaks bei kleineren R_E -Werten ergaben. So traten bei der Trennung selbst

frischer Lösungen drei Peaks auf (1,0; 0,4; und 0,0), während bei Zimmertemperatur in 0,02-molarer Schwefelsäure mehrere Tage lang gealterte Lösungen ein noch vielfältigeres Bild boten (1,0; 0,8; 0,68; 0,4; 0,0; -0,22 und -0,44). Bei diesen Peaks dürfte es sich nicht, wie damals zunächst angenommen, um Osmylkomplexe, sondern ebenfalls um Hydrolyseprodukte von Hexabromoosmat(IV) handeln, zumal solche Produkte in Schwefelsäure sehr kleiner Molarität (0,02 m) schnell entstehen. Eine Zuordnung der Fraktionen A' bis E' zu den von MÜLLER gefundenen Peaks ist nur spekulativ möglich: Dem Peak bei 0,4 könnte der Komplex B' entsprechen, dem bei 0,00 dürfte die Neutralfraktion D' zuzuordnen sein, während der Substanzfleck bei $R_E = -0,22$ von der positiv geladenen Fraktion E' herrühren kann. Der Peak bei $R_E = -0,44$ schließlich weist auf einen noch stärker positiv geladenen Komplex, eventuell den violetten 1 : 1-Komplex X, hin.

Um die bei der Ionophorese gefundenen Komplexe A' bis E' den bei der säulenchromatographischen Trennung festgestellten Fraktionen A bis E zuzuordnen, wurden UV-Spektren der Fraktionen A' bis E' aufgenommen. Hierzu wurden ca. 0,1-molare Lösungen von K_2OsBr_6 in 1- bis 3-molarer Schwefelsäure ungefähr 2 Tage lang bei 50°C der Hydrolyse unterworfen, an-

schließend 10 μ l entnommen und 3 Stunden unter guter Kühlung ionophoretisch getrennt. Die Substanzflecke konnten mit 1 m H₂SO₄ herausgelöst und somit die Hydrolyseprodukte in geringen Mengen isoliert werden: Außer der Fraktion A' (OsBr₆²⁻) konnte auch die Fraktion D' in solcher Menge herausgelöst werden, die für die Aufnahme eines UV-Spektrums ausreichte. B' und C' konnten nur in Konzentrationen isoliert werden, die im UV-Spektrum gerade noch die stärksten Maxima erkennen ließen.

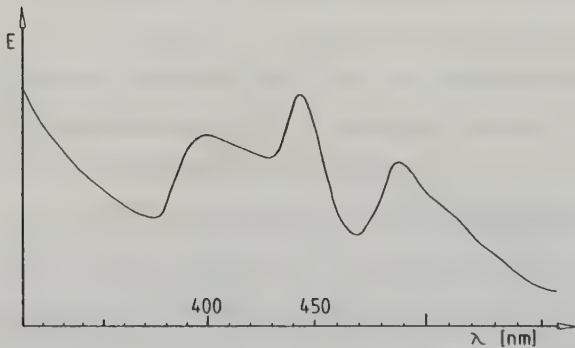


Abbildung 116.1: UV-Spektrum der Fraktion A'

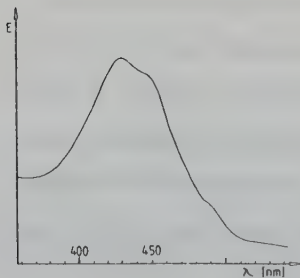


Abbildung 116.2
UV-Spektrum der Fraktion B'

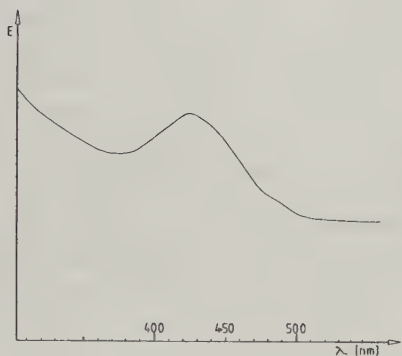


Abbildung 117.1
UV-Spektrum der Fraktion C'

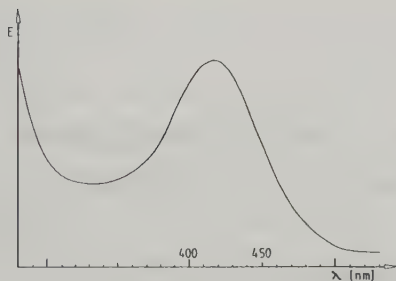


Abbildung 117.2
UV-Spektrum der Fraktion D'

In den Abbildungen 116.1 bis 117.2 sind die Spektren der einzelnen Hydrolyseprodukte dargestellt. Durch Vergleich wird eine Zuordnung zu den säulenchromatographisch isolierten Fraktionen möglich. - Obwohl die Spektren von B' und B nicht exakt übereinstimmen, lassen doch die Maxima bei 430 nm für B' und bei 431 nm für B den Schluß zu, daß es sich in beiden Fällen um den gleichen Komplex handelt. Auch die einfach negative Ladung dieses Komplexes wird durch Ionophorese und Säulenchromatographie bestätigt.

Die negativ geladene Fraktion C' (Maximum bei ungefähr 426 nm) entspricht der säulenchromatographisch isolierten einfach negativ geladenen Fraktion C (Maximum bei 428 nm). Bemerkenswert ist hierbei außerdem, daß weder bei der Ionophorese noch bei der Säulenchromatographie eine eindeutige Trennung zwischen C' und D' (starke Schweifbildung, siehe Abbildung 113.1) beziehungsweise zwischen C und D zu beobachten war.

Dem Substanzfleck D' kann auf Grund der übereinstimmenden Absorptionsmaxima bei 420 nm der auf der Säule gefundenen Fraktion D zugeordnet werden, wobei die aus der Abbildung 109.1 (säulenchromatographische Trennung) folgende Ladung von ± 0 durch die ionophoretischen Ergebnisse (keine Wanderung im elektrischen Feld) zusätzlich bestätigt wird.

Die Fraktion E' konnte für die Aufnahme eines Spektrums nicht in ausreichender Konzentration aus dem Ionophoresestreifen herausgelöst werden. Die Wanderungsrichtung beweist aber eindeutig die positive Komplexladung von E'. Der relativ kleine Retentionswert von $R_E = - 0,2$ spricht für eine einfach positive Ladung dieser Form. E' dürfte somit dem positiv geladenen 1 : 2-Komplex E entsprechen.

Das Spektrum von A' (OsBr_6^{2-}) weist unmittelbar nach dem Herauslösen der Fraktion A' aus dem Streifen nur Absorptionsmaxima bei ca. 400 nm, 445 nm und 489 nm auf. (Abbildung 116.1). - Erst im Spektrum der 30 Minuten bei Zimmertemperatur gealterten Lösung fand man wieder den weiteren Peak bei ca. 420 nm und damit ein Spektrum, das dem bisher veröffentlichten (Jö 63) entspricht. Auf dieses Phänomen wird später noch näher eingegangen (siehe Seite 135ff).

3.3.5 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Tabelle 120.1 faßt die Ergebnisse der ionophoretischen und der säulenchromatographischen Trennung zusammen.

Tabelle 120.1

Ionophoretische Trennung				Säulenchromatographische Trennung an DEAE-Cellulose			
Fraktion	Os:Br	Ladung	Absorpt. maxima in nm	Fraktion	Os:Br	Ladung	Absorptionsmaxima in nm
A'	1:6	-2	400 <u>445</u> 489	A	1:6	-2	398 420 <u>444</u> 489
B'	1:5 (Pr76)	-1	431	B	1:5	-1	385 <u>432</u> 485 (528)
C'	-	-1	426	C	1:4	-1	428
D'	-	0	420	D	1:3	0	420
E'	-	+1	-	E	1:2	+1	412
(X')*)	-	positiv	-	X	1:1	positiv	409 <u>498</u>

*) Siehe Seite 115. Fraktion mit $R_E = -0,44$ (Mü 64).

3.4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In diesem Kapitel wird der Versuch unternommen, aus den gefundenen Ergebnissen Schlüsse hinsichtlich der formelmäßigen Zusammensetzung und eventuell der Konfiguration der einzelnen Hydrolyseprodukte zu ziehen.

3.4.1 VORAUSSETZUNGEN FÜR DIE BESTIMMUNG DER FORMELMÄSSIGEN ZUSAMMENSETZUNG DER KOMPLEXE

Wie im Chlorosystem (Kapitel 2.7.1) wird bei der Bestimmung der formelmäßigen Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte des Hexabromoosmats(IV) von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

1. Bei allen Produkten tritt Osmium nur im vierwertigen Zustand auf.
2. In allen Hydrolyseprodukten bleibt die Koordinationszahl 6 erhalten.
3. Falls zweikernige Komplexe auftreten, haben diese zumindest bezüglich der Halogenidliganden einen symmetrischen Aufbau.

3.4.2 DAS AUFTRETEN VON EINKERNIGEN AQUO-HYDROXO-BROMO-OSMAT(IV)-KOMPLEXEN

Nach PREETZ und SCHÄTZEL (Pr 76) liegt der 1 : 5-Komplex B in Lösungen mit einem pH-Wert kleiner als 2 zu mehr als 90% als Aquo-Bromo-Komplex, $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$, vor, während bei pH-Werten größer als 3,6 zu mehr als 90% der Hydroxokomplex auftritt. In 0,01-molarer Schwefelsäure beispielsweise findet man also vor allem die Aquoform. Allerdings treten schon geringe Mengen des Hydroxokomplexes $[\text{OsBr}_5(\text{OH})]^{2-}$ auf, was nach diesen Autoren nicht zu einer Auftrennung, sondern lediglich zu einer größeren Bruttobeweglichkeit und damit einer größeren Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld führt.

Für die Komplexe C, D und E müssen auf Grund der Os:Br-Verhältnisse und der sowohl bei ionophoretischen als auch säulenchromatographischen Trennungen gefundenen Komplexladung Aquo-Hydroxo-Formen angenommen werden, falls alle Komplexe nur als Monomere auftreten. - Die negative Ladung des 1 : 4-Komplexes C kann beispielsweise allein durch Annahme von Aquoformen nicht erklärt werden. Auch der neutrale Komplex D, mit einem Verhältnis von Osmium : Brom = 1 : 3, kann als Monomeres nur durch die Hydroxoform $[\text{OsBr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ sinnvoll beschrieben werden. Der entsprechende Aquokomplex müsste nämlich positiv geladen sein.

Der einfach positiv geladene 1:2-Komplex E hat dann die Formel $[\text{OsBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, während es sich bei der violetten Fraktion X um $[\text{OsBr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{OsBr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ oder $[\text{OsBr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ handeln könnte.

Tabelle 123.1 faßt die möglichen Komplexstrukturen zusammen, die sich ergeben würden, wenn man von nur monomeren Formen ausginge. Dabei müßten, sofern man eine sukzessive Hydrolyse annimmt, wegen des trans-Effekts im Komplex C der Hydroxid- und Wasserligand in cis-Stellung zueinander stehen. In D wären die drei Bromidbeziehungsweise der Hydroxid- und die beiden Wasserliganden facial, und in E würde sich schließlich für die beiden Bromidliganden eine cis-Stellung ergeben. - Wie sich allerdings später (Kapitel 3.4.3) herausstellt, werden nur die Formen A, B und X als Monomere einer näheren Diskussion standhalten.

Tabelle 123.1

Fraktion	Komplexstruktur
A = A'	$[\text{OsBr}_6]^{2-}$
B = B'	$[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$
C = C'	$\text{cis}-[\text{OsBr}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^-$
D = D'	$\text{fac}-[\text{OsBr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$
E = E'	$\text{cis}-[\text{OsBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
X = (X')	$[\text{OsBr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{OsBr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{OsBr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$

3.4.3 EIN- UND ZWEIKERNIGE AQUO-HYDROXO-BROMO-OSMAT(IV)- KOMPLEXE - KRITERIEN DER KLASSIFIZIERUNG

Würde man als Folgeprodukte der Hydrolyse des OsBr_6^{2-} nur einkernige Komplexe annehmen, so müßten wegen der gefundenen Ladungen (siehe Tabelle 123.1) auch unter ionophoretischen Bedingungen in 0,02-molarer Schwefelsäure ($\text{pH} < 2$) zumindest die Komplexe C, D und E als Hydroxokomplexe vorkommen, was aber nach PREETZ et al. (Pr 76) sehr unwahrscheinlich ist.

Diese Schwierigkeit verliert sich, wenn man davon ausgeht, daß im Hydrolysegemisch nicht nur monomere, sondern auch dimere Formen auftreten. - Von den zweikernigen Komplexen ist bisher nur das $[\text{Os}_2\text{OBr}_{10}]^{4-}$ beschrieben. Außer der Struktur des Caesiumsalzes (Te 73) ist allerdings kaum Sicheres bekannt. Nach HEWKIN und GRIFFITH (He 66) soll dieser Komplex im Gleichgewicht zur monomeren Hydroxoform $[\text{OsBr}_5(\text{OH})]^{2-}$ stehen. Diese Aussage ist aber noch weniger abgesichert als beim entsprechenden Chlorokomplex.

Auf der Suche nach Kriterien für die Einteilung der Komplexe in Monomere und Dimere stößt man im Bromosystem auf erheblich größere Schwierigkeiten als im Chlorosystem. Während dort eine Unterscheidung zwischen Monomeren und Dimeren durch einen Vergleich der UV-Spektren

getroffen werden konnte, lassen die Spektren der Hydrolyseprodukte des OsBr_6^{2-} keine so charakteristischen Unterschiede erkennen, auch deshalb nicht, weil hier nur eine relativ geringe Anzahl von Species zum Vergleich vorliegt. Dennoch war es möglich, auffallende Unterschiede in den Spektren der Hydrolyseprodukte des OsBr_6^{2-} zu finden: Die monomeren Formen A, OsBr_6^{2-} , und B, $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$, haben nämlich im untersuchten Wellenlängenbereich ein differenzierteres Spektrum als etwa C, D oder E, wobei insbesondere die Absorptionsmaxima bei ca. 490 nm (489 nm beim OsBr_6^{2-} , 485 nm beim $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$) als charakteristisch anzusehen sind. Die Spektren der Komplexe C, D und E haben indessen nur eine nahezu symmetrische Bande und ähneln damit denen der dimeren Chlorokomplexe D, F und G (siehe Tabelle 70.1). Die Absorptionsmaxima sind allerdings bei den Bromokomplexen erwartungsgemäß um ca. 50 nm nach größeren Wellenlängen hin verschoben. Es könnte sich damit auch bei den Bromokomplexen C (1 : 4-Komplex) D (1 : 3-Komplex) und E (1 : 2-Komplex) um zweierartige Komplexe handeln, die ebenfalls eine protonierte Sauerstoffbrücke haben und denen durch die Bildung starker intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen eine besondere Stabilität zukommt.

Werden nun auch für das Bromosystem die in Tabelle 74.1 angegebenen Werte zugrunde gelegt und wird von einem

Os...Br-Abstand von 2,51 Å (Ib 62) ausgegangen, so lassen sich darüberhinaus noch genauere Aussagen über die Konfiguration dieser zweikernigen Komplexe machen.

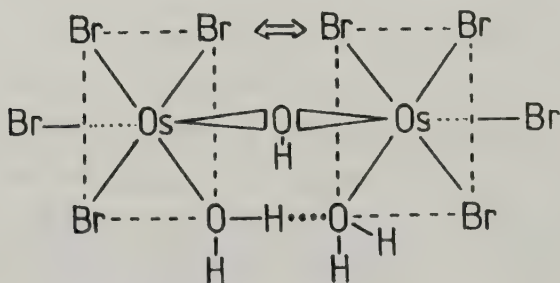


Abbildung 126.1: Konfiguration des Komplexes C

Dem Komplex C muß unter diesen Aspekten die Strukturformel $[(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_4\text{Os}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{OsBr}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ zugeordnet werden. Wegen des trans-Effekts von Brom stehen in diesem Komplex der Brückensauerstoff und der Wasserligand in cis-Stellung zueinander. Die Konfiguration des maßstabgetreuen Modells (Abbildung 126.1) zeigt, daß sich wie bei den entsprechenden Chlorokomplexen die Sauerstoffatome der Wasserliganden wegen der gewinkelten $\text{Os}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{Os}$ -Gruppierung so weit nähern können, daß intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen möglich werden. Zwischen zwei Wasserliganden sind allerdings keine so starken Wechselwirkungen zu erwarten wie zwischen Hydroxid einerseits (Protonenacceptor) und Wasser (Protonendonator) andererseits, da die Elektronenpaare des Wasserliganden nicht so gut als Acceptoren in intramolekularen Wasser-

stoffbrücken zur Verfügung stehen wie die der Hydroxidliganden. Zudem kann man am Modell erkennen, daß sich bei der Ringbildung (Sechsring) im Komplex C zwei Bromidliganden sterisch hindern (Abbildung 126.1). Die relativ schwache intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung und die zusätzlich auftretende sterische Hinderung der Bromidliganden können C nicht in dem erwarteten Maß stabilisieren. Diese geringere Stabilität könnte der Grund dafür sein, daß der Komplex C im Vergleich zu den übrigen Produkten in verhältnismäßig kleinen Mengen auftrat und zudem eine größere Hydrolyseanfälligkeit sowohl bei der Ionophorese (starke Schweifbildung) als auch bei der Säulenchromatographie (Auftreten der "Fraktion" $\bar{C}$ mit einem Os : Br-Verhältnis von 1 : 3,46, siehe Tabelle 101.2) zu beobachten war.

Für die zweikernige Form spricht weiter, daß in ihr keine Hydroxidgruppen mehr vorhanden sind. Dadurch läßt sich auch erklären, weshalb C bei der ionophoretischen und säulenchromatographischen Trennung als einfach negativ geladener Komplex auftritt. Die monomere Form $[\text{OsBr}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^-$ wäre nämlich als Hydroxokomplex in saurem Medium kaum denkbar, sie müßte zumindest unter ionophoretischen Bedingungen vorwiegend in der protonierten Form, daß heißt als Aquokomplex und damit neutral (und nicht einfach negativ) auftreten.

Dem neutralen 1 : 3-Komplex D kommt nicht die Formel $[\text{OsBr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$, sondern die dimere Struktur $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_3\text{Os}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{OsBr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ zu. Auf der einen Komplexhälfte muß statt einem Wasser- ein Hydroxidligand auftreten, damit der Komplex neutral bleibt. Die gewinkelte $\text{Os}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{Os}$ -Gruppierung ermöglicht zumindest eine starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen Hydroxid- und Wasserligand unter Bildung eines stabilen Sechsrings. Eine weitere schwächere Wasserstoffbrücke ist dann wie bei C noch zwischen zwei Wasserliganden möglich. Die wegen des trans-Effekts von Brom zu erwartende fac-Stellung der Bromidliganden führt zu keiner sterischen Behinderung mehr wie beispielsweise im Komplex C. Diese Faktoren erklären somit auch die wesentlich größere Stabilität des Neutralkomplexes D. Zudem ist durch die Bildung des wasserstoffverbrückten Sechsrings die Hydroxogruppe für eine weitere Protonierung durch das Lösungsmittel blockiert. Unterschiedliche Komplexladungen, wie sie für monomere Formen der Zusammensetzung $[\text{OsBr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ unter ionophoretischen und säulenchromatographischen Bedingungen erwartet werden würden, sind bei diesem Komplex (wie auch schon bei C) nicht festgestellt worden, was zusätzlich die dimere Form bestätigt.

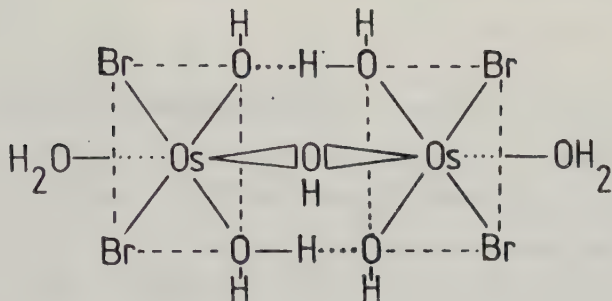


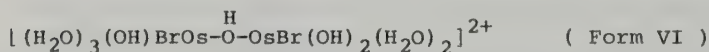
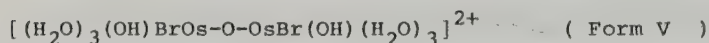
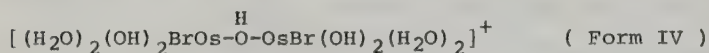
Abbildung 129.1: Konfiguration des Komplexes E

Dem positiv geladenen Komplex E kommt nach obigen Überlegungen die Strukturformel $[(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})\text{Br}_2\text{Os}^{\text{H}}-\text{O}-\text{OsBr}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ zu. Modellbetrachtungen^{*)} ergaben, daß wie bei den Chlorokomplexen D und G (Abbildungen 75.1 und 77.1) zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydroxid auf der einen und Wasser auf der anderen Hälfte des Komplexes gebildet werden können, indem gleichzeitig zwei Sechsringe entstehen (Abbildung 129.1). Voraussetzung dafür ist allerdings die cis-Konfiguration, die ohnehin wegen des trans-Effektes von Brom die wahrscheinlichere ist. - Auch dieser Komplex wird wegen der Bildung der intramolekularen Wasserstoffbrücken trotz formalen Auftretens zweier Hydroxidgruppen in Säure keine Neigung zu einer weiteren Protonierung zeigen. Das Verhalten dieses Komplexes wird sich demzufolge bei Ionophorese und Säulenchromatographie nicht wesentlich unterscheiden, das heißt, bei beiden Verfahren müßte die gleiche Komplex-

^{*)} Siehe Seite 71ff

ladung festgestellt werden, was auch durch die Experimente bestätigt wurde.

Über den unter anderen Hydrolysebedingungen gefundenen violetten 1 : 1-Komplex X sind nur schwer Aussagen zu machen, da die Größe seiner positiven Ladung nicht exakt bestimmt werden konnte. In der monomeren Form könnte er als $[\text{OsBr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (Form I), $[\text{OsBr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (Form II) oder als $[\text{OsBr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ (Form III) auftreten. Geht man bei möglichen dimeren Formen zunächst von einer einfach beziehungsweise zweifach positiven Ladung aus, so bieten sich im wesentlichen folgende Komplexstrukturen an:



Während bei V keine intramolekularen Wasserstoffbrücken möglich sind, müßten in IV und VI, selbst wenn zwei Wasserstoffbrücken gebildet würden, trotzdem noch freie Hydroxogruppen übrig bleiben (Abbildung 131.1). Diese müßten dann wenigstens unter ionophoretischen Bedingungen protoniert werden, wodurch sich eine dreifach positive Ladung ergeben würde. Ebenso würden auch die monomeren Formen I und II durch Protonierung unter entsprechenden Bedingungen in den dreifach positiv geladenen

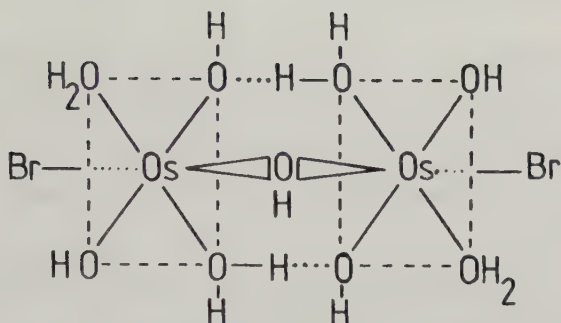


Abbildung 131.1: Konfiguration der Form IV des Komplexes X

Aquokomplex III übergehen. - Die Entscheidung, ob nun der violette 1 : 1-Komplex in monomerer oder dimerer Form auftritt, bringt die Analyse seines UV-Spektrums: Während die als dimer angenommenen Komplexe C, D und E nur eine einzige Absorptionsbande aufweisen, hat der Komplex X neben dem Peak bei 409 nm einen weiteren starken bei 498 nm. Gerade die Absorption bei ca. 490 nm wurde aber als charakteristisch für monomere Formen angesehen. Demnach ist anzunehmen, daß es sich bei dem Komplex X um einen einkernigen Komplex handelt. Unter ionophoretischen Bedingungen wird er vollständig protoniert in der Form III vorliegen. Über den Protonierungsgrad unter säulenchromatographischen Bedingungen kann keine eindeutige Aussage gemacht werden.

3.5 ZUSAMMENFASSUNG

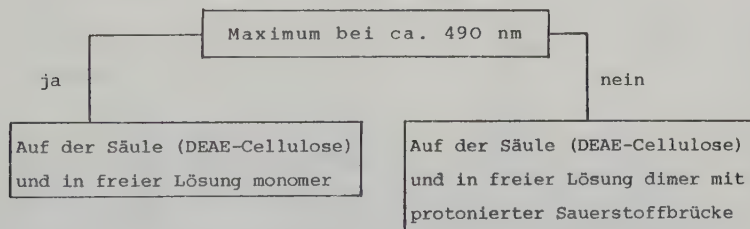
Auf Grund der Os : Br-Verhältnisse, der gefundenen Ladungen bei ionophoretischen und säulenchromatographischen Trennungen und des Vergleichs der UV-Spektren untereinander und auch mit denen des Chlorosystems, läßt sich die Hypothese erhärten, nach der neben ein-kernigen auch zweikernige Komplexe mit einer protonierten Sauerstoffbrücke auftreten. Entsprechend wurden in den Hydrolysaten des Hexachloroosmats im wesentlichen nur Monomere oder aber die relativ stabilen Dimeren mit protonierter Sauerstoffbrücke gefunden. Das heißt, die beiden Systeme verhalten sich sehr ähnlich. Zumindest die dimeren Komplexe D und E des Bromosystems werden durch Bildung von Sechsringen über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydroxid und Wasser besonders stabilisiert, während die Wasserstoffbrücken im einfach negativ geladenen Komplex C wegen der fehlenden OH-Gruppe nicht so stark sein können und damit für ihn eine dementsprechend geringere Stabilität vorhergesagt werden muß.

Dadurch, daß die Hydroxogruppen an intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, also "Pseudo-aquokomplexe" gebildet werden, wird die Fähigkeit der Hydroxidliganden zur Aufnahme von Protonen auch in saurem Medium stark herabgesetzt, wenn nicht ganz verhin-

dert. Damit kann einerseits die Existenz von Hydroxokomplexen in stärker sauren Lösungen erklärt werden, andererseits können auch die experimentellen Befunde, nach denen die Hydroxokomplexe sowohl unter ionophoretischen als auch säulenchromatographischen Bedingungen die gleiche Ladung haben, verstanden werden.

Wie für das Chlorosystem (Abbildung 86.1) läßt sich auch für das Bromosystem ein einfaches Fließdiagramm angeben, mit Hilfe dessen man rasch auf wesentliche Strukturmerkmale der Hydrolyseprodukte schließen kann (Abbildung 133.1).

Tabelle 133.1



In Tabelle 134.1 sind die Strukturformeln für die Hydrolyseprodukte des K_2OsBr_6 zusammengefaßt.

Tabelle 134.1

Monomere Komplexe	Dimere Komplexe
OsBr_6^{2-} A	
$\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ B	
	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Br}_4\text{Os} \quad \text{O} \quad \text{OsBr}_4 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{O} \dots \text{HOH} \end{array} \right]^-$ C
	$\left[\begin{array}{c} \text{HOH} \dots \text{OH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{Br}_3\text{Os} \quad \text{H} \quad \text{OsBr}_3 \\ \quad \quad \\ \text{HO} \dots \text{HOH} \end{array} \right]^{\pm 0}$ D
	$\left[\begin{array}{c} \text{HOH} \dots \text{OH} \\ \quad \quad \\ (\text{H}_2\text{O})\text{Br}_2\text{Os} \quad \text{H} \quad \text{OsBr}_2(\text{H}_2\text{O}) \\ \quad \quad \\ \text{HO} \dots \text{HOH} \end{array} \right]^+$ E
$(\text{OsBr}(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+} \text{ X}$	

3.6 EINIGE BEMERKUNGEN ZUM ELEKTRONENSPEKTRUM DES HEXABROMOOSMATS(IV)

Das Hexabromoosmat(IV)-anion, OsBr_6^{2-} , und der entsprechende Iridiumkomplex, IrBr_6^{2-} , hydrolysieren wesentlich leichter als beispielsweise der Hexabromorhenat- oder auch der Hexachloroosmatkomplex (Mi 65). Dies warf die Frage auf, ob es bei Zimmertemperatur überhaupt reine Lösungen von K_2OsBr_6 bzw. K_2IrBr_6 gibt, oder ob nicht vielmehr diese Komplexe unmittelbar nach dem Auflösen teilweise hydrolysieren, solche Lösungen also stets durch Hydrolyseprodukte "verunreinigt" sind. Dies würde gleichzeitig bedeuten, daß auch die Spektren dieser Komplexe durch Hydrolyseprodukte verfälscht sind. Am Beispiel des Hexabromoosmats(IV) wurde nun dieses Problem näher untersucht.

Wurde der bei der ionophoretischen Trennung isolierte Substanzfleck des OsBr_6^{2-} mit verd. Säure aus dem Papierstreifen herausgelöst und sofort ein Spektrum der frischen Lösung aufgenommen, so fehlte in diesem das Maximum bei ca. 420 nm (siehe Abbildung 116.1), das sonst stets in der Literatur als Teil des Spektrums von OsBr_6^{2-} angegeben wird (Jö 63). Dieses Maximum erschien erst wieder in einer etwa 30 Minuten lang gealterten Lösung.

Der direkte Nachweis von Hydrolyseprodukten in frischen Lösungen gelang, indem käufliches K_2OsBr_6 in 1-molarer Schwefelsäure aufgelöst und 3 Milliliter dieser ca. 0,1-molaren Lösung sofort säulenchromatographisch getrennt wurden. Hierbei war schon auf der Säule die orangebraune Fraktion B ($[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$) vor OsBr_6^{2-} mit bloßem Auge zu erkennen. Das Chromatogramm unterschied sich von dem der Abbildung 92.1 nur durch relativ geringere Mengen der Folgeprodukte D und E^{*)}. Das Spektrum der Ausgangslösung stimmt aber trotz offensichtlich darin vorhandenen Hydrolyseprodukte gänzlich mit dem für OsBr_6^{2-} in der Literatur beschriebenen überein.

Selbst eine 6 Stunden gealterte Lösung weist noch ein unverändertes Spektrum auf. Diese Beobachtung deckt sich mit Literaturangaben (Jö 59), wonach selbst nach tagelangem Stehenlassen bei Zimmertemperatur keine Veränderung der Spektrenform festzustellen sei. Die säulenchromatographische Trennung einer solchen Lösung ergab jedoch wieder den Nachweis mindestens der drei Produkte B, D und E, die jetzt im Vergleich zur ganz frischen Lösung sogar in relativ größeren Mengen auftraten. Das heißt aber, das scheinbar unveränderte Spektrum der 6 Stunden gealterten Lösung ist sicher nicht das des reinen OsBr_6^{2-} , sondern ist zumindest durch Überlagerung der Spektren von A, B, D und E entstanden.

*) Die Mengen dieser beiden Fraktionen waren selbst für spektral-photometrische Untersuchungen zu klein. Ihre Retentionswerte jedoch weisen auf D und E hin.

Bei der Aufzeichnung des Chromatogramms wurde, wie schon in Kapitel 3.1 (Seite 92) geschildert, der Peak von (D/E) bei der Wellenlänge 420 nm, der von B bei 432 nm und der von A bei 444 nm registriert. Dadurch war es möglich, durch Integration der Flächen mit Hilfe der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten (siehe Tabelle 107.1) die Anteile der einzelnen Hydrolyseprodukte am Gesamtgemisch abzuschätzen. Es ergab sich ein Verhältnis von A : B : (D/E) = 130 : 5 : 1 beziehungsweise ein prozentualer Anteil der Einzelfraktionen von ca. 96% für OsBr_6^{2-} (A), 3,3% für $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ (B) und 0,7% für (D/E). (Weitere Angaben siehe Anhang S. 169).

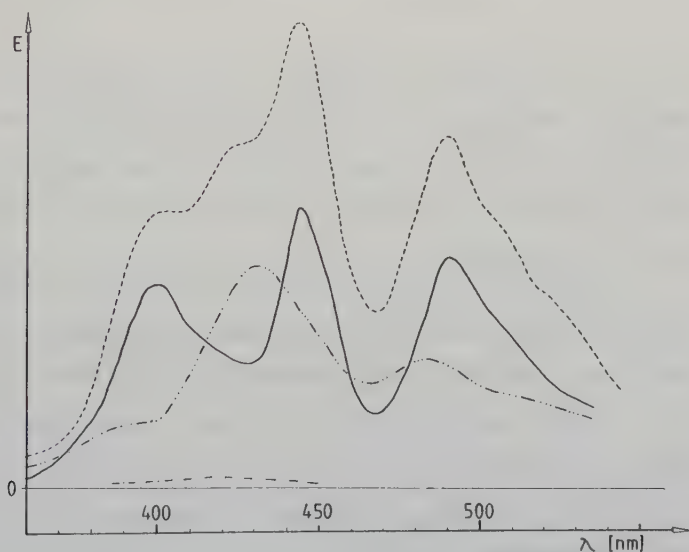


Abbildung 137.1: ----- Spektrum der 6 d bei Z-Temperatur
gealterten Lösung
..... Spektrum von $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$
-.-.- Spektrum von D
———— resultierendes Spektrum von A^*
(OsBr_6^{2-})

In Abbildung 137.1 ist das Spektrum einer ca. 6 Tage lang bei Zimmertemperatur gealterten Lösung von K_2OsBr_6 in 1m H_2SO_4 wiedergegeben. Der prozentualer Anteil der einzelnen Produkte an der Gesamtmischung betrug 61 % für A, 36 % für B und 3 % für (D/E). Entsprechend diesen gefundenen Relationen wurden in Abbildung 137.1 neben dem Spektrum der Gesamtmischung noch die Spektren von B und (C/D) *) eingezeichnet. Die Summe der Extinktionswerte von B und (C/D) bei der Wellenlänge λ_1 , $(E_{\lambda_1}(B) + E_{\lambda_1}((C/D)))$, wurde dann von der Extinktion des Spektrums der Gesamtmischung $E_{\lambda_1}(\text{Ges.})$ subtrahiert und so das Spektrum der restlichen Fraktion A^* ($OsBr_6^{2-}$ **) ermittelt.

Wie man in Abbildung 137.1 sehen kann, ist für A^* ein Spektrum entstanden, das dem der Abbildung 116.1 von ganz frisch aus dem Ionophorestreifen herausgelöstem $OsBr_6^{2-}$ gleicht. Vor allem ist das Maximum bei ca. 420 nm nahezu verschwunden.

Eine 10 Minuten lang gekochte Lösung von K_2OsBr_6 in konzentrierter HBr zeigte das Maximum bei ca. 420 nm ebenfalls nicht (Abbildung 139.1). Auch nach tagelangem Stehen bei Zimmertemperatur trat es nicht auf, sondern erst, wenn die Lösung mit Wasser verdünnt wurde. - Dieses Maximum wird also sicher durch Hydrolyseprodukte

*) Zur Vereinfachung wurde nur D genommen.

**) A^* besteht im wesentlichen aus $OsBr_6^{2-}$, es sind aber möglicherweise noch der violette Komplex X oder auch der blaue Y in A^* enthalten.

hervorgerufen, die möglicherweise bereits im üblichen K_2OsBr_6 enthalten sind oder aber nach Auflösen in Säure rasch gebildet werden. In Übereinstimmung hiermit steht, daß die Lage gerade dieses Maximums von den verschiedenen Autoren am unterschiedlichsten angegeben wird (von 416 nm (Bl 65b) bis 427 nm (Al 72)) und den Theoretikern oft Schwierigkeiten bei der Zuordnung zu einem Elektronenübergang gemacht hat (Bi 70). DWYER und GIBSON (Dw 50a) haben schon 1950 berichtet, daß der Osmiumgehalt von $(NH_4)_2OsBr_6$ wächst, aus um so weniger konzentrierter HBr das Komplexsalz umkristallisiert wurde. Daraus läßt sich angenähert das Os : Br-Verhältnis errechnen:

HBr (%)	50	10	1
Os : Br	1 : 5,99	1 : 5,93	1 : 5,50

Dieses Ergebnis kann ebenfalls durch die Annahme von Hydrolyseprodukten, in denen der relative Osmiumanteil größer als im $OsBr_6^{2-}$ ist, gedeutet werden.

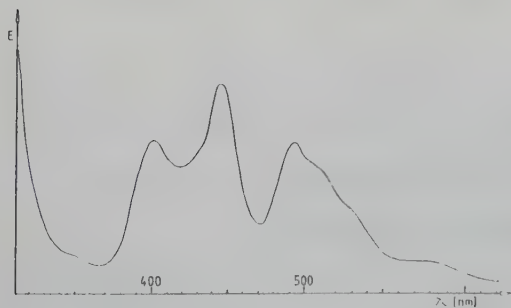


Abbildung 139.1
UV-Spektrum einer
Lösung von
 K_2OsBr_6 in konz.
HBr

4.0 ZUSAMMENFASSUNG

Bei der sauren Hydrolyse von Hexachloroosmat(IV), OsCl_6^{2-} , und/oder der vorsichtigen Reduktion von Osmiumtetroxid mit Eisen(II)-sulfat in salzsaurer Lösung entstehen Reaktionsprodukte, die säulenchromatographisch unter Verwendung von Diäthylaminoäthylcellulose getrennt wurden. Von den einzelnen Formen wurde das Os : Cl - Verhältnis und die Ionenladung bestimmt, die Zuordnung zu den drei Klassen Monomere, Q-verknüpfte Dimere und OH-verknüpfte Dimere erfolgt auf Grund der Spektren. Modellbetrachtungen haben dabei ergeben, daß in den Komplexen mit protonierter gewinkelter Sauerstoffbrücke im Vergleich zu denen mit nicht protonierter linearer Brücke starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen möglich sind, die eine besondere Stabilität dieser Komplexe erwarten lassen.

Die Formen, soweit sie getrennt werden konnten, sind in Tabelle 70.1 zusammengefaßt. Die spektralphotometrisch ermittelten Hauptmaxima, weitere Maxima und Schultern ihrer UV-Spektren sind in Tabelle 55.1 angegeben.

Aus den Spektren wird weiterhin abgeleitet, daß die auf der Säule gefundenen monomeren Aquo-Hydroxo-Komplexe in freier Lösung unter Wasseraustritt und Bildung einer doppelten OH-Brücke dimerisieren.

Auch für die Hydrolyseprodukte von Hexabromosmat(IV), OsBr_6^{2-} , läßt sich auf Grund der Os : Br - Verhältnisse, der gefundenen Komplexladungen bei ionophoretischen und säulenchromatographischen Trennverfahren und des Vergleichs der UV-Spektren die Hypothese erhärten, daß neben einkernigen auch zweikernige Komplexe mit einer protonierten Sauerstoffbrücke auftreten. Die den einzelnen Produkten zugeordneten Komplexstrukturen sind in Tabelle 134.1 zusammengefaßt, ihre spektralphotometrischen Daten sind in Tabelle 120.1 zu finden.

5.0 ANHANG

Anhang zu Abschnitt 2.1.1

Chromatographieanlage

Für alle säulenchromatographischen Trennversuche wurde eine Anlage benutzt, deren Aufbau in Abbildung 143.1 skizziert ist. Die einzelnen Teile stammen aus Lieferprogrammen folgender Herstellerfirmen:

SERVA, Heidelberg

BUCHLER, über Bender-Hobein, Karlsruhe

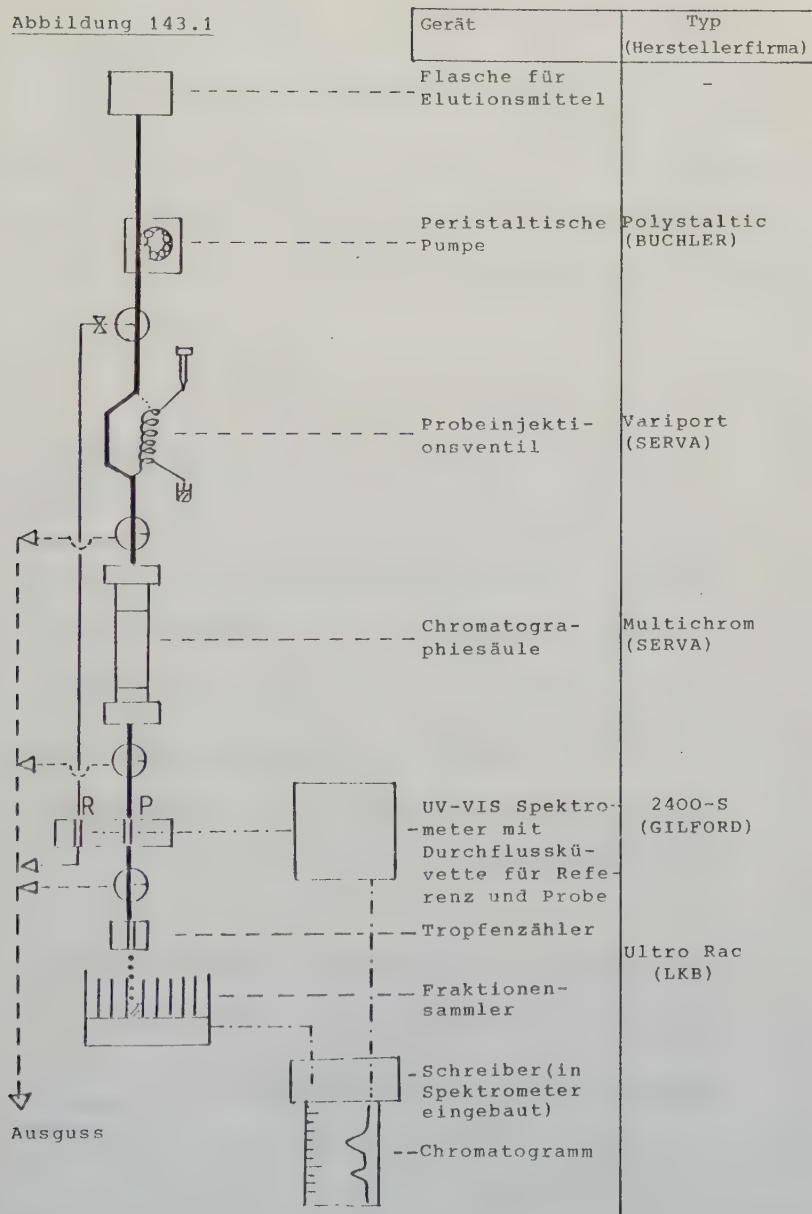
GILFORD, Düsseldorf

LKB, Gräfelfing

Die Bauteile sind durch Schläuche (in Abbildung 143.1) gestrichelte bzw. durchgezogene Verbindungslinien) aus Viton, Teflon oder Polyäthylen verbunden, deren Durchmesser ca. 1 mm betragen. Der Einbau von Dreiwegehähnen hat den Sinn, ein schnelles Auswechseln einiger Einzelgeräte zu erleichtern.

Eine genaue Beschreibung der Funktionsweise der einzelnen Geräte ist aus den Anleitungen, die den Geräten beiliegen, beziehungsweise aus der Arbeit von MARTIN (Ma 77) zu entnehmen.

Abbildung 143.1



Anhang zu Abschnitt 2.1.2

Verfahren zur Packung der Säulen

Die Säulen wurden stets nach folgendem Verfahren gepackt (Ma 77): Beispiel: Geplante Säulenlänge ca. 7 cm bei einem Innendurchmesser von 2 cm.

- 1.) Ca. 5 g (allgemeine a g) der DEAE-Cellulose werden in 150 ml (allgemein 30.a ml) Elutionsmittel (0,1- bis 1-molare Schwefelsäure) aufgeschwemmt. Die Suspension läßt man ca. 2 Minuten im Meßzylinder stehen. Daraufhin wird von den groben Anteilen abdekantiert und der Rückstand wieder auf 150 ml (30.a ml) aufgefüllt. Die anschließende Sedimentationsdauer t beträgt das 1,5-fache der Füllhöhe im Zylinder (Füllhöhe h in cm, t in min; Beispiel: $h = 13$ cm, $t = 1,5 \cdot 13$ min). Sodann wird von oben her das feine noch schwebende bzw. schwimmende Material abgesaugt.
- 2.) Der Rest wird wieder auf 150 ml bzw. 30.a ml aufgefüllt und obiges Verfahren noch einmal wiederholt. Zum Schluß wird das Restvolumen V_R im Zylinder bestimmt ($V_R = 30$ ml, allgemein $V_R = x$ ml) und diese Menge mit dem Elutionsmittel auf das 1,5-fache ($1,5 \cdot 30$ ml = 45 ml, allgemein $1,5 \cdot x$ ml) des Volumens V_R gebracht.

3.) Die so hergestellte Suspension wird in das Chromatographierohr eingefüllt. Unter Druck der Peristaltischen Pumpe läßt man im Chromatographierohr den Austauscher absitzen, wobei besonders auf eine waagrechte Grenzzone zu achten ist. Abschließend wird die überstehende Elutionslösung entfernt und der obere Adapter vorsichtig auf das Austauscherbett aufgesetzt.

Hydrolyse und Trennbedingungen

Tabelle 145.1 faßt Hydrolyse- und Trennbedingungen für das Chloroosmat(IV)-system zusammen *).

Tabelle 145.1

Gemeinsame Bedingungen:

Reaktionslösung: ca. 0,1-molare Lösung von K_2OsCl_6 in Schwefelsäure unterschiedlicher Molarität

Trennbedingungen: Säuleninnendurchmesser 2 cm

Füllkörper: Diäthylaminoäthylcellulose mit der Kapazität 0,85 mÄq./g (Firma Servabiochemika, Heidelberg, Produktbezeichnung DEAE SH 0,85)
Elutionsmittel: Schwefelsäure

*) Die ersten Vorversuche werden nicht aufgeführt. Siehe dazu Seite 9 und 11.

Trennung Nr.	Hydrolysebedingungen -m H_2SO_4 , Dauer, Temperatur	Säulenlänge	Molarität der H_2SO_4
1	1m 13,5 h 95° C	12 cm	0,1 m
2	Test Cl^- , Br^- , J^-	12 cm	0,1 m
3	Test	11,9 cm	0,31m
4	1m 13,5 h 95° C	11,9 cm	0,31m
5	Test	11,4 cm	0,1 m
6	3m 9,5 h 96° C	11,4 cm	0,1 m
7	Test	11,4 cm	0,1 m
8/9	3m 12 h 96° C	11,4 cm	0,1 m
10	Test	11,4 cm	1,5 m
11	3m 12 h 96° C	11,4 cm	1,5 m
12	3m 16 h 96° C	11,0 cm	0,42m
13	3m 16 h 96° C	11,0 cm	0,42m
14	3m 16 h 96° C	11,0 cm	0,42m
15	1m 16 h 95° C	10,5 cm	0,1 m
16	1m 16 h 96° C	10,5 cm	0,1 m
17	1m 16 h 95° C	10,5 cm	1,0 m
18	1m 16 h 95° C	7,0 cm	1,0 m
19	1m 11 h 96° C	10,5 cm	0,1 m
20	1m 16 h 95° C	11,0 cm	0,42m
21/22	1m 16 h 95° C	10,5 cm	0,1 m
23	3m 5,25 h 96° C	13,0 cm	0,24m
24	1m 4,5 h 96° C	13,5 cm	1,0 m
25	1m 5 h 95° C	8,5 cm	0,37m
26	1m 24 h 95° C	11,0 cm	1,0 m
27	1m 24 h 95° C	11,0 cm	0,37m
28	1m 9 h 96° C	10,0 cm	0,1 m
29	1m 24 h 96° C	13,5 cm	0,28m
30	1m 6 h 92° C	8,0 cm	0,31m
31	1m 4,5 h 95° C	13,0 cm	0,28m
32	1m 24 h 96° C	13,5 cm	0,28m
33	OsO_4 -Reduktion	9,9 cm	1,0 m

Anhang zu Abschnitt 2.3

Für das Diagramm der Abbildung 26.1 wurden die in Tabelle 147.1 aufgeführten Werte für die "absoluten Retentionen" RA(Xi) bei den verschiedenen Molaritäten der Schwefelsäure verwendet. - Das "innere Volumen" VI lag je nach Säulenlänge zwischen ca. 20 und 35 ml.

Tabelle 147.1

Fraktion	Absolute Retention *) RA(Xi)								Molarität der H ₂ SO ₄
	B	C	D	E	F	G	H	Sonstige	
Trennung Nr.									
1	10,0	4,55	3,03	1,64	0,67	0,31	0,21		0,1m
6	-	4,59	3,18	1,97	0,68	0,41	0,31		
8	9,73	4,58	2,96	1,85	0,64	0,36	0,25		
16	-	4,27	2,79	1,74	0,62	0,33	0,20		
17	-	4,51	3,00	1,74	0,69	0,37	0,21		
19	-	3,99	2,6	1,47	0,57	0,32	-		
21	9,3	4,2	2,79	1,71	0,61	0,37	0,29		
28	9,2	4,33	2,89	1,83	0,66	0,3	0,2		
Mittelwert	9,6	4,4	2,9	1,7	0,64	0,35	0,21		
3	3,8	2,5	1,7	1,1	0,56	0,28	-	3,18; 3,82	0,31m
12	3,8	1,72	1,2	0,89	0,44	0,26	0,17		0,42m
14	3,81	1,73	1,21	0,89	0,49	0,28	0,17		
20	-	-	1,42	1,05	0,56	0,36	-		
Mittelwert	3,8	1,7	1,3	0,95	0,5	0,3	0,17		
24	3,1	1,06	0,79	-	0,41	0,24	-	1,53; 4,3	1,0m
26	3,33	1,6	1,19	-	0,64	0,38	-		
Mittelwert	3,2	1,3	1,0	-	0,52	0,31	-		

*) Der relative Fehler dieser Angaben muß mit mindestens $\pm 10\%$ abgeschätzt werden. Siehe auch Seite 42.

Fortsetzung Tabelle 147.1

Test- ionen	Cl^-	Br^-	J^-		
	1,3 1,27	1,87 1,74	2,93		0,1m
	0,71	1,09	1,86		0,31m
	0,37	0,58	0,94		1,0m

Anhang zu Abschnitt 2.4.1

Von den bei den säulenchromatographischen Trennungen isolierten Komplexlösungen wurden zur Osmium- bzw. Bromanalyse bei einer bestimmten Temperatur (gewöhnlich Zimmertemperatur *) aliquote Teile entnommen.

Der Osmiumanteil in den Hydrolyseprodukten wurde spektralphotometrisch bestimmt.

A) Spektralphotometrische Bestimmung des Osmiumanteils in den Hydrolyseprodukten des OsCl_6^{2-}

a) Bestimmung als OsCl_6^{2-}

Das Volumen V_0 der Ausgangslösung L_0 eines bestimmten Hydrolyseproduktes wurde mit etwa der doppelten Menge konz. HCl versetzt und einige Minuten gekocht.

*) Die zunächst gekühlten Lösungen mußten dazu wieder auf Zimmertemperatur gebracht werden, oder aber es wurden bei einer entsprechend niedrigeren Temperatur alle aliquoten Teile kurz hintereinander entnommen, damit die Mengen vergleichbar blieben.

Um Auskunft über die notwendige Siededauer zu erhalten, wurden bei Vorversuchen in Zeitabständen von 5 Minuten Proben entnommen und deren Spektren mit dem des OsCl_6^{2-} verglichen. Die Erwärmung wurde so lange fortgesetzt, bis keine Änderung des Spektrums mehr festzustellen war. Während der Komplex B schon nach 15 Minuten quantitativ in OsCl_6^{2-} umgewandelt war, mußten F und G mindestens 30 Minuten lang gekocht werden. Bei längerer Erhitzungsdauer mußten gegebenenfalls noch einige Milliliter konz. HCl hinzugefügt werden. Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurde sie mit 1-molarer Schwefelsäure auf ein Volumen V' mit einer OsCl_6^{2-} -Konzentration von ungefähr $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ verdünnt, weil erst bei dieser Molarität das Lambert-Beer'sche Gesetz anwendbar war (Mü 64). Bei Verdünnung auf wesentlich kleinere Konzentrationen ($< 10^{-6}$) wurde allerdings der Fehler bei der Messung der Extinktion zu groß.

Zu jeder Probenlösung wurde die entsprechende Referenz hergestellt. Dazu wurde Schwefelsäure der gleichen Molarität genommen, wie sie auch in L_0 vorlag. Hiervon wurde ein Volumen V_0 ebenfalls mit der doppelten Menge konz. HCl versetzt, entsprechend lange gekocht und mit 1-molarer Schwefelsäure auf das Volumen V' gebracht. Sodann wurde die Extinktion von OsCl_6^{2-} bei den Wellenlängen 335 nm und 370 nm bestimmt, indem die Extinktionen von Proben- und Referenzlösung miteinander verglichen

wurden. Hieraus wurde die Konzentration c' nach

$$c' = \frac{E_{\lambda}}{\epsilon_{\lambda} \cdot d} \quad (\text{Schichtdicke } d = 1 \text{ cm, molarer deka-}$$

discher Extinktionskoeffizient ϵ_{λ} ($\epsilon_{335\text{nm}} = 8200 \text{ l}$
 $(\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$, $\epsilon_{370\text{nm}} = 7500 \text{ l} (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1} *$), Extink-
tion E_{λ}) errechnet. Durch eine einfache Umrechnung
konnte die Anzahl der Mole x_O an OsCl_6^{2-} in dem Vo-
lumen V_O der Ausgangslösung L_O nach $x_O = V' \cdot c'$ be-
stimmt werden.

b) Bestimmung als OsBr_6^{2-}

Der Osmiumanteil in den Hydrolyseprodukten des
 OsCl_6^{2-} wurde außerdem bestimmt, indem die Chloro-
komplexe durch Kochen mit konz. HBr in das OsBr_6^{2-}
vollständig umgewandelt wurden. Es wurde dabei wie
in a) vorgegangen. Lediglich die Erhitzungsdauer
lag für B bei ca. 30 Minuten und für die schneller
wandernden Fraktionen bei 45 bis 60 Minuten. Die
quantitative Umwandlung in OsBr_6^{2-} wurde gemäß a)
durch Spektrenvergleiche überprüft. Gemessen wurde
die Extinktion bei den Maxima 444 nm und 489 nm.
Der Molanteil des Osmiums in den einzelnen Komple-
xen wurde dann wie in a) mit den molaren dekadischen
Extinktionskoeffizienten für OsBr_6^{2-} ($\epsilon_{444\text{nm}} =$
 $8500 \text{ l} (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ bzw. $\epsilon_{489\text{nm}} = 6350 \text{ l} (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1} *$)
errechnet.

*) Siehe Seite 151

- *) Hinsichtlich der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ des OsCl_6^{2-} konnte auf Literaturangaben nicht zurückgegriffen werden, da diese sehr stark voneinander abweichen. So schwanken die Angaben für OsCl_6^{2-} für $\epsilon_{335\text{nm}}$ zwischen 7900 und 10800 $\text{l (mol}\cdot\text{cm)}^{-1}$ und für $\epsilon_{370\text{nm}}$ zwischen 7300 und 9800 $\text{l (mol}\cdot\text{cm)}^{-1}$ (Jö 59, Mü 64, Bl 65b), wobei anzumerken ist, daß die Unterschiede auch mit dem unterschiedlichen Lösungsmittel zusammenhängen können: $\epsilon_{335\text{nm}}$ in 2m HCl bzw. 1m H_2SO_4 beträgt 8850 bzw. 7950 $\text{l (mol}\cdot\text{cm)}^{-1}$. Geringere Unterschiede findet man für das Hexabromosmat(IV). Hier differieren die Werte für das Absorptionsmaximum bei 444 nm zwischen 7500 (Jö 59), 8100 (Mü 64) und 8850 $\text{l (mol}\cdot\text{cm)}^{-1}$ (Bl 65 b). Um für das vorliegende System einigermaßen brauchbare Zahlenangaben zu bekommen, wurde aus käuflichem K_2OsCl_6 bzw. K_2OsBr_6 eine schwefelsaure Lösung definierter Konzentration hergestellt und diese nach dem gleichen Verfahren wie die Lösungen der Hydrolyseprodukte behandelt (Kochen mit konz. HCl bzw. konz. HBr, Verdünnen mit 1m H_2SO_4 , usw.), und dann die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten bestimmt. Dabei ergaben sich ebenfalls nicht ganz einheitliche Werte, da einerseits die HX-Konzentration unterschiedlich waren und andererseits Proben- und Referenzlösung nie ganz exakt übereinstimmten. Verwendet wurden schließlich die oben (S. 150) angegebenen Werte für die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten, wobei von einem relativen Fehler um $\pm 5\%$ ausgegangen werden muß.

B) Spektralphotometrische Bestimmung des Osmiumanteils
in den Hydrolyseprodukten des OsBr_6^{2-}

Der Osmiumanteil in den Hydrolyseprodukten des OsBr_6^{2-} wurde nur auf einem Weg bestimmt, nämlich durch Rückumwandlung der Folgeprodukte in das OsBr_6^{2-} gemäß

A)b). Dabei reichten vergleichsweise kürzere Kochzeiten aus (15 bis 30 Minuten).

C) Halogenbestimmung

Nach Zerstörung der Komplexionen der zu analysierenden Hydrolyseprodukte wurden Chlorid und Bromid potentiometrisch gegen eine gesättigte Kalomelelektrode titriert. Osmium mußte vorher weitgehend aus der Lösung entfernt werden, da sich sonst an der Silbermeßelektrode ein schwarzer Niederschlag abscheidet, wodurch die Potentialeinstellung verhindert wird. Es wurde im einzelnen wie folgt verfahren:

a) Chlorbestimmung

Nachdem aus Vorversuchen das Os : Cl-Verhältnis für das betreffende Hydrolyseprodukt ungefähr bekannt war, wurden für die nachfolgenden Chloranalysen die Probenmengen so dimensioniert, daß darin mindestens 0,2 mmol Chlorid enthalten waren, um den Fehler bei der anschließenden Titration nicht zu groß werden zu lassen.

Die Komplexe wurden zerstört, indem die Probenlösung mit 2n NaOH bzw. festem NaOH^{*)} alkalisch gemacht und das Glas mit der Lösung mindestens 10 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt wurde. Da das Gesamtvolumen für die Titration 25 bis 30 ml betragen soll (Mü 64), mußten stark verdünnte Lösungen auf dieses Volumen eingedampft werden. Die Lösung wurde dann vom schwarzen Niederschlag des $\text{OsO}_2 \cdot \text{aq}$ abfiltriert bzw. abzentrifugiert, danach solange 3 m H_2SO_4 zugetropft, bis sie schwach sauer reagierte. Daraufhin wurde die Lösung potentiometrisch mit einer n/100 AgNO_3 -Lösung titriert. Mit Hilfe einer Motorbürette (METROHM ^{**) DOSIMAT) wurden in einzelnen Schritten jeweils 0,1 ml der Silbernitratlösung zugetropft und nach jeder Zugabe so lange gewartet, bis keine Potentialänderung mehr zu beobachten war. Der Endpunkt der Titration wurde sowohl aus der manuell aufgezeichneten Titrationskurve als auch durch Rechnung ermittelt.}

Bestimmung von komplex gebundenem neben freiem Chlorid

Enthielt die zu analysierende Lösung neben dem Hydrolyseprodukt noch freies Chlorid (siehe Seite 21), so wurde der Anteil des komplex gebundenen nach folgendem Verfahren bestimmt:

*) Durch Zugabe von festem NaOH zu stärker sauren Lösungen (z.B. 3m H_2SO_4) bzw. vor allem zu schon stark verdünnten Lösungen konnte eine weitere Verdünnung verhindert werden.

**) Firma Deutsche Metrohm, Filderstadt

Wie Vorversuche zeigten, wird nach Zugabe von $n/100$ AgNO_3 nur das freie Chlorid sofort ausgefällt, während das komplex gebundene erst nach einiger Zeit (Minuten) reagierte. - Deshalb mußte für eine derartige Chloridbestimmung eines Hydrolyseproduktes mindestens dreimal titriert werden: Die erste Titration diente dazu, in einer Art Vorversuch durch rasche Zugabe von Silbernitrat den Äquivalenzpunkt für das freie Chlorid ungefähr zu bestimmen. Dann wurde ein zweiter aliquoter Teil ebenfalls direkt titriert, wobei unter starkem Rühren bis fast an den Potentialsprung heran äußerst rasch die AgNO_3 -Lösung zugegeben werden konnte, weil dieses Volumen aus den Ergebnissen des ersten Versuchs relativ genau bekannt war. Im Bereich des Äquivalenzpunktes wurde dann möglichst exakt, das heißt in kleinen Teilschritten (0,1 ml) titriert. - Im dritten aliquoten Teil wurde schließlich der Komplex mit NaOH zerstört und der Gesamtchloridgehalt der Lösung bestimmt. Der komplex gebundene Chloridanteil konnte dann aus der Differenz zwischen den Ergebnissen der zweiten und dritten Titration berechnet werden.

b) Brombestimmung

Für die Hydrolyseprodukte des OsBr_6^{2-} wurde ganz entsprechend wie in C)a) der Anteil des komplex gebundenen Halogenids bestimmt.

Trat nach der Isolierung des Hydrolyseproduktes in Lösung auch noch freies Bromid auf, so wie beispielsweise in den Fraktionen E und X, so konnte nicht auf ein ähnliches Verfahren wie in C)a) zurückgegriffen werden, da das komplex gebundene Bromid sehr viel rascher als Chlorid mit den Silberionen reagierte.

Das freie Bromid wurde am stark basischen Ionenaustauscher Amberlite, Typ CG 400, von der kationischen Fraktion E bzw. X getrennt (siehe Seite 99ff.). Nach der Trennung enthielten nun die Fraktionen E bzw. X die Chloridgegenionen des Austauschers. Nach Zerstören des Komplexes mußte daher Bromid neben Chlorid bestimmt werden: Sobald das schwarze $\text{OsO}_2 \cdot \text{aq}$ entfernt war, wurden ca. 1,5 g festes Bariumnitrat zugesetzt und danach so lange verd. HNO_3 zugegeben, bis die Trübung von Bariumcarbonat gerade verschwunden war und die Lösung neutral oder ganz schwach sauer reagierte. Die Bariumnitratzugabe hat den Zweck, Mischkristallbildung zwischen den beiden Silberhalogeniden und/oder Kolloidbildung zu unterdrücken (Mü 42, Bo 61).

Tabelle 156.1 zeigt eine Zusammenstellung der erhaltenen Os : Cl- und Os : Br-Verhältnisse für die Hydrolyseprodukte des Hexachloro- und Hexabromoosmats (IV).

Tabelle 156.1

Einzelergebnisse bei der Bestimmung des Os : Cl-Verhältnisses in den Hydrolyseprodukten des OsCl_6^{2-}

Hydrolyseprodukte des OsCl_6^{2-}						
a) Spektrophotometrisch bestimmt als OsCl_6^{2-}						
Fraktion	A	B	C	D	F	G
Os : Cl	1:5,9	1:4,93	1:3,2	1:3,08	1:2,36	1:2,36
	1:6,05	1:4,6	1:3,26	1:3,08	1:2,36	1:2,37
			1:3,05	1:3,11	1:2,36	1:2,46
			1:3,1	1:2,91	1:2,29	1:2,47
			1:3,23	1:2,91	1:2,16	
			1:3,12	1:2,93	1:2,09	
			1:2,83	1:3,05		
			1:2,87	1:3,14		
			1:2,88			
			1:3,01			
Mittelwert Os : Cl	1:6	1:4,77	1:3,06	1:3,03	1:2,27	1:2,4

Fortsetzung zu Tabelle 156.1

b) Spektrophotometrisch bestimmt als OsBr_6^{2-} *)									
Fraktion	A	B	C	D	E	F	G	1**)	5**)
Os:Cl	1:6	1:4,8	1:2,7	1:2,7	1:2,84	1:2,23	1:1,82	1:5,56	1:2,79
		1:4,6	1:3,07	1:2,7	1:2,87	1:2,25	1:1,86	1:5,03	1:2,83
		1:4,5		1:3,08		1:1,9	1:1,82	1:4,97	
				1:3,08					
Mittelwert Os:Cl	1:6	1:4,63	1:2,89	1:2,89	1:2,83	1:2,12	1:1,83	1:5,19	1:2,81

Für die Fraktion 3 der OsO_4 -Reduktion ergab die Analyse ein Os : Cl-Verhältnis von 1 : 4,5. Der etwas zu hohe Chloridanteil in diesem Komplex erklärt sich dadurch, daß diese Fraktion 3 unter allen vorgegebenen Bedingungen nur äußerst schlecht von der 1 : 5-Fraktion 4 getrennt werden konnte. Für die Diskussion wurde deshalb von einem Os : Cl-Verhältnis von 1 : 4 ausgegangen.

*) Diese Analysenergebnisse dürften genauer als die von a) sein, da die molaren dek. Extinktionskoeffizienten von OsBr_6^{2-} exakter bestimmt werden konnten (siehe S. 151).

**) Produkte der OsO_4 -Reduktion. Die Analysen wurden von HARTWIG (Ha 76) durchgeführt.

Tabelle 158.1

Einzelergebnisse des Os : Br-Verhältnisses in den Hydrolyseprodukten des K_2OsBr_6 .							
Spektralphotometrisch bestimmt als $OsBr_6^{2-}$							
Fraktion	A	B	C	$\bar{C}$	D	E	X
Os : Br	1:6,1	1:4,83	1:3,9	1:3,42	1:3,02	1:1,85	1:1,0
	1:6,0	1:5,01	1:4,3	1:3,4	1:3,2	1:2,16	1:0,96
			1:4,02	1:3,52	1:3,3		
				1:3,47	1:3,3		
					1:3,16		
					1:3,08		
					1:2,97		
Mittelwert							
Os : Br	1:6	1:4,93	1:4,07	1:3,46	1:3,14	1:2,01	1:0,98

Anhang zu Abschnitt 2.4.3

Alle Spektren wurden mit dem UV-VIS-Spektrometer, Typ 2400-S, in Verbindung mit dem Scanner, Typ 2430, der Firma GILFORD, Düsseldorf, aufgenommen.

Bestimmung des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten für die stärksten Maxima der Hydrolyseprodukte des OsCl_6^{2-} und OsBr_6^{2-}

Von der Lösung des frisch isolierten Hydrolyseproduktes Xi wurde, nachdem sie gegebenenfalls mit 1m H_2SO_4 auf eine kleinere Konzentration (ca. $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gebracht worden ist, ein UV-Spektrum aufgenommen und die Extinktionen zumindest in den stärksten Absorptionsmaxima gemessen. Dann wurde gemäß Anhang zu Abschnitt 2.4.1 / A) und B) die Osmium- und damit auch die Konzentration des betreffenden Hydrolyseproduktes Xi in der Lösung bestimmt. Mit der bekannten Schichtdicke $d = 1 \text{ cm}$ konnte der molare dekadische Extinktionskoeffizient ϵ_λ nach
$$\epsilon_\lambda = \frac{E_\lambda}{c \cdot d} \quad (E_\lambda \text{ Extinktion im Absorptionsmaximum, } c \text{ Konzentration des Hydrolyseproduktes })$$
 berechnet werden. In Tabelle 160.1 sind die einzelnen Ergebnisse aufgeführt. Dabei beziehen sich die Werte auch bei mehrkernigen Komplexen jeweils auf ein Mol Osmium.

Tabelle 160.1

Molare dekadische Extinktionskoeffizienten für die Hydrolyseprodukte des OsCl_6^{2-}						
a) Osmiumkonzentration spektralphotometrisch als OsCl_6^{2-} bestimmt						
Fraktion	A	B	C	D	F	G
$\epsilon(\text{Max})^*)$	8264	6981	9323	10160	10707	10827
$\ln\left[\frac{1}{\text{mol}\cdot\text{cm}}\right]$	8150	7049	9751	10442	10554	10590
		6945	9198	10597	11180	11030
		7012	9495	11062	10620	
			9619	10992	11178	
			9763			
Mittelwert	8200	6995	9500	10650	10850	10800
b) Osmiumkonzentration spektralphotometrisch als OsBr_6^{2-} bestimmt **)						
Fraktion	B	C	D	E	F	G
$\epsilon(\text{Max})$	7083	9872	11444	5656	10688	11314
$\ln\left[\frac{1}{\text{mol}\cdot\text{cm}}\right]$	7330	9671				
Gemittelter Endwert $\epsilon(\text{Max})$ (rel. Fehler $\pm 5\%$)	7060	9600	11000	5660	10800	11000

*) (Max): Siehe Tabelle 55.1, dort stärkste (unterstrichene) Maxima

**) Siehe Fußnote *) von Tabelle 156.1, S. 157

Molare dekadische Extinktionskoeffizienten für Minima und schwächere Maxima:			
Fraktion	ϵ (λ Min/Max)	Fraktion	ϵ (λ Min/Max)
B	1200 (265 nm Min)	C	4740 (299 nm Max)
	1640 (293 nm Max)		4135 (326 nm Min)
			4600 (345 nm Max)
D	7600 (230 nm Max)	E	2800 (292 nm Max)
	2500 (290 nm Max)		5270 (365 nm Max)
	1800 (327 nm Min)		
F	5800 (235 nm Max)	G	5800 (244 nm Max)
	2200 (320 nm Min)		2700 (310 nm Min)

Molare dekadische Extinktionskoeffizienten für die
Hydrolyseprodukte des OsBr_6^{2-}

Osmiumkonzentration spektralphotometrisch als OsBr_6^{2-}
bestimmt

Fraktion	A	B	C	D	E	X
ϵ (Max)	8500	7200	6470	5070	6140	6100
$\ln\left[\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{cm}}\right]$	8450	7200	5640	4828	5850	
	8560					
Gemittelter (gerundeter) Wert (rel. Feh- ler $\pm 5\%$)	8500	7200	6050	4950	6000	6100

Anhang zu Abschnitt 2.4.4

Für das Diagramm der Abbildung 44.1 wurden die in Tabelle 163.1 aufgeführten Werte für die "relativen Retentionen" $RR(X_i)$ bei den verschiedenen Molaritäten der Schwefelsäure verwendet.

Anhang zu Abschnitt 2.5

Herstellung eines Produktgemisches durch Reduktion von Osmiumtetroxid

4,15 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 4,15 g NH_4Cl wurden in einem Gemisch von 3 ml konz. HCl , 4 ml 5 m H_2SO_4 und 13 ml H_2O gelöst und diese Lösung zu 0,836 g OsO_4 gegeben.

Dieses Reaktionsgemisch wurde mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann säulenchromatographisch getrennt.

Tabelle 163.1

Relative Retention *) RR(Xi)

Fraktion	A	B	C	D	E	F	G	H	Sonstige	Molarität der H ₂ SO ₄
Trennung **) Nr.										
1	(13)	2,2	1	0,67	0,36	0,15	0,07	-		0,1m
6	-	2,08	1	0,69	(0,43)	0,15	0,09	0,07		
8	22	2,12	1	0,65	0,4	0,14	0,08	0,05	5,03	
15	-	-	1	0,65	0,41	0,14	0,06	-		
17	-	-	1	0,66	0,39	0,15	0,08	0,05		
19	-	-	1	0,66	0,37	0,14	0,08	-		
21	-	2,21	1	0,66	0,41	0,15	0,09	0,07		
28	(9,1)	2,13	1	0,67	0,42	0,15	0,08	0,05		
Mittelwert		2,15	1	0,66	0,40	0,15	0,08	0,06		0,26m
29	-	-	1	0,7	0,47	-	-	-		
31	(11,4)	2,59	1	0,64	0,51	0,25	0,15	0,07		
32	-	-	1	0,68	0,42	0,22	0,12	-	1,38;2,39;2,77;3,2	0,31m
Mittelwert		2,59	1	0,66	0,47	0,23	0,13	0,07		
3	9,87	2,33	1	0,7	0,46	0,23	0,12	-	1,55;1,29	
30	-	-	1	0,8	0,55	0,27	0,15	-		0,37m 0,42m
Mittelwert		2,3	1	0,75	0,5	0,25	0,13	-		
27	-	-	1	0,72	0,48	0,27	0,16	-	2,55;1,38;4,77	
12	10,98	2,21	1	0,7	0,52	0,25	0,15	0,1		
14	10,7	2,20	1	0,7	0,51	0,28	0,16	0,1		
20	11,6	2,42	1	0,72	0,53	0,27	0,18	-		1,0m
Mittelwert		2,2	1	0,7	0,5	0,27	0,16	0,1		
24	6,5	2,36	1	0,74	-	0,38	0,23	-	1,45;2,72	
26	-	-	1	0,74	-	0,4	0,24	-		1,5m
Mittelwert		2,36	1	0,74	-	0,39	0,24	-		
11	7,0	2,65	1	0,77	-	0,45	0,27	0,15		

*) Der relative Fehler wurde mit $\pm 8\%$ abgeschätzt. **) Siehe Anhang zu Abschnitt 2.1.2

Fortsetzung Tabelle 163.1

Testionen	Cl^-	Br^-	
	0,27	0,41	0,1 m
	0,3	0,44	0,31m
	0,31	0,44	1,0 m
	0,31	0,47	1,5 m

Anhang zu Abschnitt 2.7.1

Darstellung von $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ (Wi O3)

Zur Darstellung des $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ übergießt man das feste $\text{K}_2[\text{OsO}_3(\text{NO}_2)_2]$ mit halbkonzentrierter Salzsäure. Dabei ist eine heftige Reaktion zu beobachten. Zwischenzeitlich muß mit Eiswasser gekühlt werden. Die Lösung wird rasch in die 10-fache Menge Isopropanol eingegossen. Die hierbei gebildeten bräunlichen Kristalle werden mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Sie lösen sich gut in verd. HCl , wobei die Lösung nahezu farblos wird. Sowohl in 1-molarer als auch in 0,02-molarer Schwefelsäure lösen sich die Kristalle ebenfalls rasch auf, in 0,02 m H_2SO_4 tritt dabei aber sehr schnell (nach wenigen Minuten) eine Schwarzfärbung, vermutlich

durch Bildung von OsO_2 , auf. Auch in der 1-molaren Säure hydrolysiert die Substanz, wenn auch nicht ganz so schnell wie in 0,02-molarer. In Wasser hingegen tritt sofort Schwarzfärbung auf.

Weitere Untersuchungen von $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$:

1.) Chloranalyse: Einwaage 7,9 mg $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$

Berechnet 2,5 mg Cl

Gefunden $(2,4 \pm 0,1)$ mg Cl

2.) Röntgenographische Untersuchungen

Von der Substanz wurde eine Röntgenaufnahme mit einer Guinier-Kamera nach JAGODZINSKI (Ja 55) (Herstellerfirma AEG) hergestellt, dabei diente als innerer Standard chemisch reines Silicium ($a = 5,4304 \text{ \AA}$), das der Probe beigemischt wurde. Verwendet wurde die $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$). In Tabelle 166.1 werden die dabei gefundenen Daten mit nach Literaturangaben (Kr 61) berechneten verglichen.

Tabelle 166.1

Gitterkonstanten:

$$a_o = (6,991 \pm 0,004) \text{ \AA} \quad c_o = (8,752 \pm 0,006) \text{ \AA} \quad (\text{Kr 61})$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

TGR: 140.00

H	K	L	4 Theta (berechnet)	4 Theta (gefunden)
0	0	0	0	0
1	0	1	32.426	32.44
1	1	0	35.856	35.81
0	0	2	40.552	40.72
2	0	0	50.920	50.90
1	1	2	54.385	54.60
2	1	1	60.664	60.82
2	0	2	65.526	65.67
1	0	3	66.498	66.965
2	2	0	72.631	72.765
3	0	1	80.008	80.105
3	1	0	81.562	81.685
0	0	4	82.449	82.985
2	2	2	83.887	84.125
2	1	3	84.677	85.02
1	1	4	90.571	91.4
3	1	2	91.907	92.11
3	2	1	96.038	96.08
2	0	4	98.158	98.71
3	0	3	100.108	100.35
4	0	0	104.599	104.61
1	0	5	107.908	108.58
4	1	1	110.253	110.35

Anhang zu Abschnitt 3.1

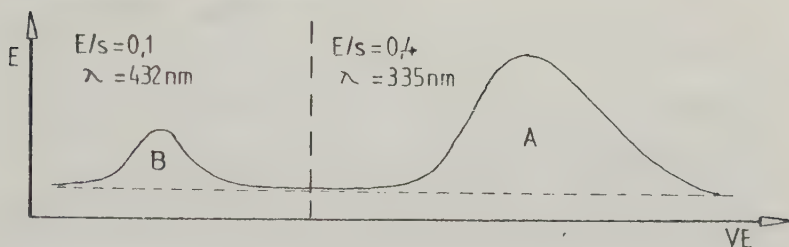


Abbildung 167.1: Chromatogramm zur Abschätzung der relativen Mengenanteile in Hydrolysegemischen des K_2OsBr_6

Um die relativen Mengenanteile der einzelnen Hydrolyseprodukte an der Gesamtmenge abschätzen zu können, wurden die Absorptionspeaks im Chromatogramm jeweils bei der für den betreffenden Komplex charakteristischen Wellenlänge des stärksten Maximums aufgezeichnet (Abbildung 167.1). In den Chromatogrammen der Hydrolysegemische, die durch Stehenlassen einer Lösung von K_2OsBr_6 in $1\text{m H}_2\text{SO}_4$ bei Zimmertemperatur entstanden, waren die Peaks der wichtigsten Fraktionen A (OsBr_6^{2-}) und B ($\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$) klar voneinander getrennt, während die Peaks der beiden schnell wandernden Fraktionen D und E stark überlappten. Da der Mengenanteil von D und E in den untersuchten Hydrolysegemischen ohnehin sehr gering war, wurden diese beiden Fraktionen als eine einheitliche Fraktion betrachtet und ihr Peak bei der Wellenlänge 420 nm registriert. Die Flächen der einzelnen Peaks wurden durch Planime-

trieren der Kurven mit einem Planimeter der Firma Ott, Kempten, Typ 34, bestimmt. Die dabei gemessenen "Flächenzahlen" $A_{\lambda_i}(X_i)$ wurden auf $A_{\lambda_i}^O(X_i)$ normiert, indem alle Flächen für den "Umrechnungsfaktor" (Verstärkungsfaktor) $E/s = 0,1$ angegeben wurden (E "Extinktion", s "Meßwert der Schreiberbreite" mit $0 \leq s \leq 1$). Der Quotient $A_{\lambda_i}^O(X_i)/\epsilon_{\lambda_i}(X_i) \cdot d$ ist dann proportional zur molaren Menge des Komplexes X_i und kann daher als Maßzahl dafür verwendet werden.

Tabelle 169.1 gibt u.a. auch die abgeschätzten prozentualen Molanteile der einzelnen Produkte an der Gesamtmischung in Abhängigkeit von der Hydrolysedauer bei Zimmertemperatur an.

Tabelle 169.1

Hydrolyse einer ca. 0,1m Lösung von K_2OsBr_6 in 1m H_2SO_4 bei Zimmertemperatur							
a) Säulen- länge 2,2 cm		Säulendurch- messer 2 cm		Elutions- mittel 1m H_2SO_4			
Hydrolyse- dauer	Frak- tion	Gemessene Flächen- zahl $A_{\lambda_i}(X_i)$	E/s	Normierte Fläche $A_{\lambda_i}^O(X_i)$	E/s	Maßzahl für die molare Menge von X_i	Proz.An- teil von X_i am Gesamt- gemisch
1,75 h	A	118	0,6	708	0,1	833	95%
	B	28	0,1	28	0,1	39	5%
	D/E	0		0		0	0%
3d 6h	A	286	0,2	572	0,1	673	83%
	B	94	0,1	94	0,1	131	16%
	D/E	5	0,1	5	0,1	9	1%
3d 22h	A	267	0,2	534	0,1	628	81,5%
	B	46	0,2	92	0,1	128	17%
	D/E	6	0,1	6	0,1	11	1,5%
5d 0,75h	A	243	0,2	486	0,1	572	76%
	B	61	0,2	122	0,1	169	22,5%
	D/E	6	0,1	6	0,1	11	1,5%
13d 5,25h	A	116	0,2	232	0,1	273	40%
	B	44	0,6	246	0,1	367	55%
	D/E	17	0,1	17	0,1	31	5%
b) Säulen- länge 1,8 cm		Säulendurch- messer 2 cm		Elutions- mittel 1m H_2SO_4			
0 h	A	231	0,6	1386	0,1	1630	99,6%
	B	4	0,1	4	0,1	6	0,4%
	D/E	0		0		0	0%
19 h	A	140	0,6	840	0,1	988	95%
	B	40	0,1	40	0,1	56	5%
	D/E	0		0		0	0%
2d 20h	A	130	0,4	520	0,1	612	80%
	B	51	0,2	102	0,1	142	18%
	D/E	7	0,1	7	0,1	13	2%
5d 23,5h	A	117	0,4	468	0,1	550	61%
	B	57	0,4	228	0,1	321	36%
	D/E	15	0,1	15	0,1	27	3%

Fortsetzung von Tabelle 169.1

7d 21,5h	A	198	0,2	396	0,1	466	55%
	B	48	0,5	240	0,1	333	40%
	D/E	22	0,1	22	0,1	40	5%
9d	A	176	0,2	352	0,1	414	54%
	B	56	0,4	224	0,1	311	40%
	D/E	26	0,1	26	0,1	47	6%
13d	A	131	0,2	262	0,1	308	36%
	B	53	0,6	318	0,1	442	52%
	D/E	55	0,1	55	0,1	100	12%

Anhang zu Abschnitt 3.3.1

Osmiumbestimmung in den Hydrolyseprodukten des OsBr_6^{2-}

Siehe Anhang zu Abschnitt 2.4.1, Teil A)b), Seite 150.

Brombestimmung in den Hydrolyseprodukten des OsBr_6^{2-}

Siehe Anhang zu Abschnitt 2.4.1, Teil C)b), Seite 154.

Zur Abtrennung des freien Bromids von der Fraktion E bzw. X wurden folgende Ionenaustauscher verwendet:
Amberlite-Ionenaustauscher-Harz der Firma Serva, Heidelberg

- a) Typ: CG - 4 B I, schwach basisch, Gegenion: Cl^- ,
Reinheitsgrad: p.A.
- b) Typ: CG 400, stark basisch, Gegenion: Cl^- ,
Reinheitsgrad: p.A.

Anhang zu Abschnitt 3.3.2

Die Einzelergebnisse sind in Tabelle 156.1 aufgeführt.

Anhang zu Abschnitt 3.3.3, Tabelle 107.1

Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten für die Hydrolyseprodukte des OsBr_6^{2-} sind aus Tabelle 160.1 zu entnehmen.

6.0 LITERATURVERZEICHNIS

- At 67 L.O. Atovymán and O.A. L'Yachenko, J. struct. chem. (USSR), 8, 143 (1967)
- Al 72 G.C. Allen, R. Al-Moborak, G.A.M. El-Sharkawy, Warren D. Keith, Inorg. chem. 11, 787 (1972)
- An 72 W. Andruchow, Jr. and J. Diliddo, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 8, 689ff (1972)
- Ba 77 G. Barka und W. Preetz, Z. anorg. allg. Chem., 433, 147 (1977)
- Bi 70 B.D. Bird, P. Day, E.A. Grant, J. chem. Soc.(A), 1970, 100
- Bl 65a E. Blasius und W. Preetz, Z. anorg. allg. Chem. 335, 1ff (1965)
- Bl 65b E. Blasius und W. Preetz, Z. anorg. allg. Chem. 335, 16 (1965)
- Bo 61 R.C. Bowers, C. Hsu, J.A. Goldman, Anal. Chem. 33, 190 (1961)
- Bu 73 J. Burgess, R.D. Peacock, A.M. Petric, J.C.S. Dalton, 902 (1972/73)
- Ca 58 H.H. Cady, R.E. Connick, J. American chem. Soc. 80, 2646 (1958)
- Co 65 F.A. Cotton and R.M. Wing, Inorg. Chem. 4, 867 (1965)
- Co 68 R. Colton and R.H. Farthing, Austr. J. chem. 21, 589ff (1968)
- Co 70 F.A. Cotton and G. Wilkinson, Anorg. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 802ff (1970)
- Da 65 C.M. Davidson and R.F. Jameson, Trans. Faraday Soc. 61, 2462 (1965)
- Dr 63 R. Dreyer, J. Dreyer und D. Rettig, Z. phys. Chem. (Leipzig) 224, 199 (1963)

- Du 53 J.D. Dunitz and L.E. Orgel, J. chem. Soc.
(1953) 2494
- Dw 50a F.P. Dwyer and N.A. Gibson, Nature 165, 1012
(1950)
- Dw 50b F.P. Dwyer and J.W. Hogarth, J. Roy.Soc. N.S.W.
84, 117 (1950)
- Dw 51 F.P. Dwyer and J.W. Hogarth, Proc. Roy. Soc.
N.S. Wales 34, 194 (1951)
- Dw 57 F.P. Dwyer and J.W. Hogarth, Inorg. Synth. 5,
204 (1957)
- El 67 A.A. El-Awady, E.J. Brunsall, C.S. Garner,
Inorg. Chem. 6, 79 (1967)
- El 71 L.J. Elding, L.Gustafson, Inorg. Chimica Acta
5, 643ff (1971)
- Fl 63 J.M. Fletcher, W.G. Gardner, E.W. Hooper,
K.R. Hyde, F.H. Moove and J.L. Woodhead,
Nature 199, 1089 (1963)
- Gr 62 W.P. Griffith, J. chem. Soc. 245, 3248 (1962)
- Gr 64 W.P. Griffith, J. chem. Soc. (1964) 245
- Gr 65 W.P. Griffith, Quart. Rev. 19, 254 (1965)
- Gr 67a "The Chemistry of the Rarer Platinum Metals
(Os, Ru, Ir and Rh)", Interscience Publishers,
London,(1967)
- Gr 67b W.P. Griffith and T.D. Wickins, J. chem. Soc.
A, 675 (1967)
- Gr 69 W.P. Griffith, J. chem. Soc. (London) Sect. A
(1969) 211
- Gr 70 W.P. Griffith, Coordin. Chem. Rev., 5, 459ff
(1970)

- Ha 76 P. Hartwig, Protokoll z. Mitarbeiterpraktikum,
Chem. Lab. der Univ. Freiburg, 1976
- Ha 77 W. Hasenpusch und W. Preetz, Z. anorg. allg.
Chem. 432, 101 (1977)
- He 57 M.A. Hepworth and P.L. Robinson, J. Inorg.
Nucl. Chem. 4, 24 (1957)
- He 66 D. Hewkin and W.P. Griffith, J. chem. Soc. A,
(1966) 472
- Ib 62 J.A. Ibers und R.G. Snyder, Acta Cryst. 15,
923 (1962)
- Ja 55 H. Jagodzinski, E.G. Hofmann, Z. Metallkde.
46, 601 (1955)
- Je 66 B. Jezowska-Trzebiatowska, J. Hanuza and
W. Wojciechowski, J. Inorg. Nucl. Chem. 28,
2701 (1966)
- Je 68 B. Jezowska-Trzebiatowska, Coord. Chem. Rev.
3, 255 (1968)
- Jö 59 C.K. Jörgensen, Mol. Phys. 2, 309 (1959)
- Jö 63 C.K. Jörgensen, Acta chem. Scand. 17, 1043
(1963)
- Ka 69 Kanchiku, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2831
(1969)
- Ka 76 M. Kawashima, M. Koyama, T. Fujinaga, J. Inorg.
Nucl. Chem. 38, 819 (1976)
- Kr 24 F. Krauss, D. Wilken, Z. anorg. Chemie 137,
349 (1924)
- Kr 61 F.H. Kruse, Acta Crystallogr. 14, 1035 (1961)
- Ku 77 S. Kulprathipanja, D.J. Hnatowich and S. Treves,
J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 933-935 (1977)

- Li 73 St.E. Livingstone, Pergamon Press, 25, 1163ff (1973)
- Ma 52 A.M. Mathieson, D.P. Mellor and N.C. Stephenson, Acta Cryst. 5, 185 (1952)
- Ma 69 G. Mathern, R. Weiss and R. Rohmer, Chem. Commun., 70 (1969)
- Ma 77 S. Martin, Dissertation Freiburg (1978)
- Mi 65 R.R. Miano and C.S. Garner, Inorg. Chem. 4, 337 (1965)
- Mi 66 P.C.H. Mitchell, Quart. Rev. 20, 103 (1966)
- Mo 62 J.C. Morron, Acta Crystallogr. 15, 851 (1962)
- Mu 60 G.M. Muha and P.A. Vaughan, J. Chem. Phys. 33, 194 (1960)
- Mü 42 E. Müller, Elektrometrische Maßanalyse, Steinkopf Dresden und Leipzig, (1942), p. 120
- Mü 64 H. Müller, Habilitationsschrift (1964)
- Mü 69 H. Müller, Z. Anal. Chem. 247, 145 (1969)
- Ne 60a F. Nelson, R.A. Day, K.A. Kraus, J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 140 (1960)
- Ne 60b R. Neeb, Z. Anal. Chem. 177, 20 (1960)
- Oh 70 Ohyoshi et.al., Radiochimica Acta 13, Heft 1, 10ff (1970)
- Oo 73 van Ooij et.al., Radiochimica Acta 20, 21ff (1973)
- Pr 66 W. Preetz, Z. anorg. allg. Chemie 348, 151ff (1966)
- Pr 69 W. Preetz und H.L. Pfeiffer, Z. Anal. Chem. 247, 37 (1969)
- Pr 70a W. Preetz, J. Inorg. Nucl. Chemistry 32, 1979 (1970)

- Pr 70b W. Preetz und H.L. Pfeiffer, Z. anorg. allg. Chem. 377, 11 (1970)
- Pr 73 W. Preetz, pers. Mitteilung an K.-F. Tebbe
Z. anorg. allg. Chem. 396, 66 (1973)
- Pr 76 W. Preetz und G. Schätzel, Z. anorg. allg. Chem. 423, 117ff (1976)
- Sc 55 W.G. Schneider, J. chem. Phys. 23, 26 (1955)
- Sc 63 R.L. Schaaf, J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 903 (1963)
- Sc 67 M. Schäfer, J. Less. Comm. Met. 12, 331 (1967)
- Sp 60 P. Spacu, C. Gheorghiu, Z. Anal. Chem. 174, 340 (1960)
- Te 73 K.-F. Tebbe und H.G. von Schnering, Z. anorg. allg. Chem. 396, 66ff (1973)
- Wa 77 H. Waki, Y. Hisazumi, S. Ohashi, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 349 (1977)
- Wi 03 L. Wintrebert, Ann. Chim. Phys. 28 (7), (1903)
- Yo 64 J.F. Young, R.D. Gillard and G. Wilkonson, J. Chem. Soc. (London), 5174 (1964)

L E B E N S L A U F

29. April 1942	in Calw geboren Eltern: Walter Scheible, Stadtinspektor Hedwig Scheible, geb. Härter
Herbst 1948 bis Frühjahr 1952	Besuch der Grundschule in Calw
Februar 1961	Reifeprüfung am Gymnasium in Calw
Ab SS 1961	Studium der Fächer Chemie, Mathematik und Physik für das Lehramt an Gymnasien
SS 61 bis WS 62/63	Technische Hochschule Stuttgart
SS 63 bis WS 63/64	Freie Universität Berlin
SS 64 bis SS 67	Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Januar 1968	Wissenschaftliche Prüfung für das Lehr- amt an Gymnasien in Chemie als Haupt- fach und Mathematik und Physik als Nebenfächer
Januar 1968 bis März 1969	Vorbereitungsdienst am Seminar für Studienreferendare in Tübingen
April 1968	Eheschließung mit Riitta geb. Tarvai- nen, Hauptlehrerin
Januar 1969	Pädagogische Prüfung für das Lehramt an Gymnasien
Januar 1969 bis Juli 1969	Studienassessor am Gymnasium in Neuen- bürg
August 1969 bis September 1970	Gymnasium Calw
Oktober 1970 bis September 1971	Abgeordnet an das Chemische Laborato- rium der Universität Freiburg, Abtei- lung Chemie für Studierende des Lehramts
Mai 1971	Vorzeitige Ernennung zum Studienrat
WS 71/72	Beginn der vorliegenden Dissertations- arbeit bei Prof. Dr. Horst Müller
Oktober 1971	Berufung als Dozent für Chemie und deren Didaktik an die Pädagogische Hochschule Freiburg
15.5.1972	Tochter Kerstin geboren
6.4.1977	Tochter Silke geboren

